

# **Oberflächenpotential und elektroneninduzierte Manipulation niederdimensionaler Strukturen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt an der  
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

eingereicht von

**Stefan Polei**

Rostock, August 2014

Betreuer: Dr. Ingo Barke (Universität Rostock)  
Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer (Universität Rostock)

Gutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer (Universität Rostock)  
Prof. Dr. Markus Münzenberg (Universität Greifswald)

Tag der Einreichung: 01. September 2014  
Tag der Verteidigung: 30. Oktober 2014







# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Rastertunnelmikroskopie und Spektroskopie . . . . .	7
2.1.1	Der quantenmechanische Tunneleffekt . . . . .	8
2.1.2	Der Tunnelstrom nach Tersoff und Hamann . . . . .	10
2.1.3	Rastertunnelspektroskopie . . . . .	13
2.1.4	Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie . . . . .	14
2.2	Das lokale Oberflächenpotential . . . . .	16
2.3	Bildladungszustände und Feldemissionsresonanzen . . . . .	18
2.4	Gold-induzierte Rekonstruktion auf vizinalen Siliziumoberflächen . . . . .	20
2.4.1	Elektronische Eigenschaften eindimensionaler Metalle . . . . .	20
2.4.1.1	Das Fermi-Flüssigkeits-Bild . . . . .	20
2.4.1.2	Das Luttinger-Flüssigkeits-Bild . . . . .	22
2.4.2	Si(111)-(5x2)-Au . . . . .	23
2.4.2.1	Präparation . . . . .	24
2.4.3	Si(553)-Au . . . . .	25
2.4.3.1	Präparation . . . . .	26
2.5	Co-Inseln auf Cu(111) . . . . .	27
2.5.0.2	Präparation . . . . .	29
2.6	Spitzenpräparation . . . . .	29
2.6.1	W-Spitzen . . . . .	29
2.6.2	Spinsensitive Cr-Spitzen . . . . .	30
2.7	Experimenteller Aufbau . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Lokales Oberflächenpotential auf Si(111)-(5x2)-Au</b>	<b>33</b>
3.1	Vergleich zu Si(111)-(7x7) . . . . .	33
3.2	Periodische Potentialvariationen . . . . .	36
3.3	Feinstruktur der ersten Feldemissionsresonanz . . . . .	42
3.4	Zusammenfassung der Resultate auf Si(111)-(5x2)-Au . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Co-Nanoinseln auf Cu(111): spinaufgelöste Feldemissionsresonanzen</b>	<b>47</b>
4.1	Spinaufgelöste Spektroskopie . . . . .	47
4.2	Spinaufgelöste Feldemissionsresonanzen . . . . .	51
4.3	Oberflächenpotentialunterschiede magnetisierter Co-Inseln . . . . .	54
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse auf Co-Nanoinseln . . . . .	62

<b>5</b>	<b>Si(553)-Au: Phasenübergang auf atomaren Ketten</b>	<b>65</b>
5.1	Vergleich der Topographien von 1x3- und 1x2-Phase . . . . .	65
5.2	Relative Ausrichtung von 1x3- und 1x2-Phase an der Stufenkante . . . . .	69
5.3	Temperatur- und Stromabhängigkeit . . . . .	70
5.4	Physikalische Ursache: transiente Dotierung . . . . .	74
5.5	Räumliche Abhängigkeit der Dotierungseffizienz . . . . .	76
5.6	Dynamische Eigenschaften . . . . .	78
5.6.1	Zeitaufgelöste Beobachtung des stominduzierten Phasenübergangs . . . . .	78
5.6.2	Analyse der zeitabhängigen Stromkurven . . . . .	79
5.6.3	Lebensdauern von 1x3- und 1x2-Phase . . . . .	81
5.7	Quantitative Analyse des Beitrags jeder Phase zur Korrugation . . . . .	83
5.8	Vergleich spektroskopischer Eigenschaften von 1x3- und 1x2-Phase . . . . .	87
5.9	Zusammenfassung und Diskussion der Resultate auf Si(553)-Au . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>95</b>
7.1	Analytische Lösung der Laplace-Gleichung . . . . .	95
7.2	Das Numerov-Verfahren . . . . .	96
7.3	Doppelspitzen . . . . .	98
7.4	Details zu DFT-Rechnungen zum LOP auf Si(111)-(5x2)-Au . . . . .	100
7.5	Exponentieller Verlauf des Oberflächenpotentials über Co-Inseln auf Cu(111) . . . . .	100
7.6	Zur Abschätzung des B-Feldes über Co-Nanoinseln . . . . .	102
7.7	Details zu DFT-Rechnungen zum dotierungsinduzierten Phasenübergang auf Si(553)-Au . . . . .	103
7.8	Test der Auswertungsroutine zur Bestimmung der Zeitkonstanten von 1x3- und 1x2-Phase . . . . .	103
7.9	Fehlerabschätzung zum quantitativen Anteil an 1x3 . . . . .	104
	<b>Publikationen</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# 1 Einleitung

So wie der Traum vom Fliegen die Pioniere der Luftfahrt begeisterte und zu immer neuen Entwicklungen und Verbesserungen ihrer Flugmaschinen anspornte, so fasziniert Wissenschaftler der Gedanke, die Materie auf immer kleineren Maßstäben zu beobachten, zu verstehen und zu manipulieren. Das ultimative Limit für diese Manipulationen stellen dabei wenige, wenn nicht sogar einzelne Atome dar. Bereits vor über 50 Jahren formulierte Richard P. Feynman Vorhersagen und Eckpfeiler bezüglich der Möglichkeiten, die Materie auf solch kleinen Maßstäben zu untersuchen und zu verändern. Aufgrund seiner bahnbrechenden Ansichten zur miniaturisierten Zukunft der Technologie, die er in seinem Vortrag „There is plenty of room at the bottom“ vorstellte, wird er häufig als Gründervater der Nanotechnologie angesehen.

Feynman sollte mit seinen Prognosen Recht behalten. Unvorstellbar wäre die heutige Leistungsfähigkeit der Computer und der Informationstechnologie ohne fortschreitende Miniaturisierung von z. B. Transistoren, Sensoren oder Speichereinheiten. Doch bei der steten Verkleinerung von Strukturen muss berücksichtigt werden, dass eine weitere, fundamentale Eigenschaft relevant wird: ihre Dimension. Der kleinste mögliche Leiter beispielsweise wäre eine Kette von Atomen. Verläuft diese Kette entlang einer geraden Linie, hat im Idealfall ein Atom der Kette nur einen Nachbarn zu seiner Linken und zu seiner Rechten. Die Dimensionen „Breite“ und „Höhe“ dieses atomaren Leiters sind auf den kleinsten möglichen Wert von einem Atom zusammengeschrumpft. Dies jedoch kann erhebliche Auswirkungen auf die Eigenschaften des Nanoobjektes haben. Im Rahmen eines stark vereinfachten Bildes „zwingt“ die reduzierte Dimension beispielsweise Elektronen zur viel stärkeren Interaktion miteinander, wohingegen die Ladungsträger in höher dimensionalen Leiterbahnen einander ausweichen könnten [1]. In diesem Zusammenhang stellen eindimensionale Systeme den ultimativen Grenzfall eines miniaturisierten elektrischen Leiters dar und ihre Erforschung sowie das Verständnis der zugehörigen physikalischen Prozesse ist eine zwingende Voraussetzung für ein Voranschreiten der technologischen Entwicklung/Miniaturisierung.

Bei reduzierter Dimensionalität eröffnen sich allerdings auch noch weitere interessante Fragestellungen bzw. physikalische Phänomene. So kann in eindimensionalen Strukturen eine sogenannte Peierls-Instabilität beobachtet werden, bei der das System durch Ausbildung einer periodischen Gitterstörung einen energetisch günstigeren Zustand einnimmt [2]. Darüber hinaus sind in solchen Systemen z. B. auch kollektive Anregungen in Form von Spin- oder Ladungsdichtewellen möglich [3].

Der Wunsch, solche exotischen Phänomene in ihrer „natürlichen Umgebung“ untersuchen zu können, also in die Nanowelt vorzustoßen und im Idealfall einzelne Atome zu beobachten oder zu manipulieren, wäre ohne die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl.: Scanning Tunneling Microscope, STM) durch Binnig und Rohrer kaum möglich gewesen [4, 5]. Sie ebneten

den Weg für viele Untersuchungen mit Ortsauflösungen im sub-Nanometerbereich. In einem STM kann dabei unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffekts die atomare Struktur von leitfähigen Oberflächen abgebildet werden.

In dieser Arbeit werden niederdimensionale Systeme in Form von quasi<sup>1</sup> eindimensionalen (1D) atomaren Ketten auf Siliziumoberflächen und Co-Nanoinseln auf Kupfer mittels STM untersucht. Nach einer kurzen Einführung in die verwendete Messmethode sowie die untersuchten Probensysteme und die Messapparatur in Abschnitt 2 folgt die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse, welche in drei Themenkomplexe unterteilt wurden:

### 1) Das Oberflächenpotential eines quasi 1D Systems

Gold induzierte atomare Ketten auf flachen und vizinalen Halbleiteroberflächen erfreuen sich seit einigen Jahren steigenden Interesses, da sie ein vielversprechendes Modellsystem für niederdimensionale Physik darstellen, welches zudem von experimenteller und theoretischer Seite gut zugänglich ist. So kann auf flachem Si(111) nach Deposition von 0.6 Monolagen (ML) Gold die Ausbildung von Kettenstrukturen von ca. 2 nm Breite beobachtet werden, deren Länge häufig sogar im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegt [6, 7].

Wie bereits erwähnt, können die elektronischen Eigenschaften niederdimensionaler Systeme äußerst spannend sein. So konnte in neuerer Zeit beispielsweise auf dem System Au/Ge(001) ein außergewöhnliches Verhalten der Leitfähigkeit beobachtet werden, das mit dem üblichen Fermi-Fluid-Verhalten leitfähiger Materialien nicht erklärbar ist, sondern auf exklusiv in eindimensionalen Systemen vorkommende Luttinger-Liquid artige Eigenschaften hindeutet [8].

Untersuchungen an solchen Systemen, besonders für Energien deutlich oberhalb der Fermienergie, wären dabei sehr interessant, da die Eigenschaften oberhalb selbiger beispielsweise für Elektronenemissions- oder auch katalytische Prozesse von entscheidender Bedeutung sind. Bisherige Arbeiten beschränken sich aber typischerweise auf die elektronische Struktur nahe der Fermienergie [9, 10]. Die in Kap.3 vorgestellten Untersuchungen an der quasi 1D Si(111)5x2-Au-Oberfläche stellen einen ersten Ansatz dar, diese Lücke zu schließen. Als Einstieg wird mittels spektroskopischer Messungen im Energiebereich weit oberhalb der Fermienergie die lokale Austrittsarbeit zwischen ausgedehnten Bereichen von Substrat und Gold-induzierter Rekonstruktion vermessen. Darüber hinaus verdeutlichen weitere Resultate dieses Kapitels, dass die Periodizität der Kettenstrukturen, wenn vergleichbar mit dem typischen Spitzen-Proben-Abstand im STM, einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf des Potentials parallel zu den Ketten *und* senkrecht zur Oberfläche ( $z$ -Richtung) hat.

---

<sup>1</sup>„Quasi“ bezieht sich hierbei auf den Umstand, dass keine strenge Eindimensionalität vorliegt, da die untersuchten Ketten-systeme sich immer auf einem Substrat befinden und somit zu diesem oder benachbarten Strukturen eine Kopplung nicht ausgeschlossen werden kann.

## 2) Einfluss der Magnetisierung auf das Oberflächenpotential

Die in Kap.3 gewonnenen Erfahrungen und die erarbeitete Methodik zur Untersuchung des Oberflächenpotentials von quasi 1D Ketten wird nun auf das System magnetischer Co-Nanoinseln übertragen. Damit kann in Kap.4 u. a. gezeigt werden, dass die unterschiedliche Magnetisierung einzelner Co-Inseln einen kleinen, aber auch in einer Entfernung von einigen nm noch signifikanten Einfluss auf das Oberflächenpotential hat. Basierend auf dieser Beobachtung wird zudem das Konzept einer neuen Methode zur Spin-Kartierung vorgeschlagen.

Das gewählte System dreieckiger Co-Nanostrukturen auf Cu(111) ist wohl eines der interessantesten und nach wie vor am intensivsten untersuchten Systeme aus der Klasse epitaktischer magnetischer Strukturen auf Oberflächen. Die Untersuchungen der nur wenige nm großen Partikel haben dabei mehrere, spannende Entdeckungen ermöglicht, wie z. B. einer spinabhängigen Quanteninterferenz innerhalb einzelner magnetischer Nanostrukturen [11], eines spinabhängigen Smoluchowski-Effektes [12] oder auch einer Abhängigkeit der spinpolarisierten Oberflächenzustände einzelner Co-Nanoinseln von der Inselgröße [13].

Die große Zahl an ausführlichen Untersuchungen hat auch dazu beigetragen, den Zusammenhang von morphologischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Inseln besser zu verstehen. Das System bietet somit ideale Voraussetzungen, um die bislang nur sehr wenig untersuchten Relationen von Magnetisierung und Beschaffenheit des Oberflächenpotentials zu analysieren.

## 3) Phasenübergang von atomaren Ketten

Der letzte Teil der Arbeit führt wieder zu atomaren Ketten zurück. Nachdem in den vorherigen Kapiteln die Untersuchung der Eigenschaften niederdimensionaler Systeme im Vordergrund stand, wird nun deren gezielte Manipulation thematisiert. In Kap.5 wird dargelegt, wie über den Tunnelstrom eine transiente Dotierung eines Kettensystems realisiert werden kann, welche einen reversiblen Phasenübergang induziert. Die Eigenschaften des Phasenüberganges werden orts-, zeit- und temperaturlaufgelöst analysiert und offenbaren so interessante Einblicke in die Dynamik und Energetik des Phasenüberganges.

Die Befähigung zur Manipulation von Oberflächen auf atomarem Niveau mit dem STM hat neue Möglichkeiten zur gezielten Anpassung ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften hervorgebracht. Dadurch wurden aufregende neue Resultate ermöglicht, wie z.B die Entdeckung des Quanten-Mirrage Effekts [14] oder die Konstruktion eines Transistors [15] oder auch einer Spin-Logikschaltung [16] aus jeweils nur wenigen Atomen. Die Techniken für die nötige Oberflächenmodifikation beinhalten dabei Spitzen induzierte Repositionierung [17], Diffusion [18, 19], oder Desorption [20, 21, 22] von Atomen und Molekülen. Darüber hinaus können sogar noch größere Strukturen wie z. B. nm große Inseln oder Kohlenstoffnanoröhren durch gezielte, lokale Injektion von Ladungen über den Tunnelstrom realisiert werden [23, 24, 25]. Die Idee des letzteren Ansatzes wird in Kap.5 auf die zur Si(111)5x2-Au ähnlichen Si(553)Au Oberfläche übertragen.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Rastertunnelmikroskopie und Spektroskopie

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops im Jahr 1982 durch Binning und Rohrer [4, 5] eröffnete neue Möglichkeiten zur Realraumuntersuchung von Oberflächen und Strukturen im Nano-bzw. Pikometerbereich. Zusätzlich zu topographischen Messungen ermöglicht dieses Gerät auch Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften einer Probe mit hoher Ortsauflösung. Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelmikroskops (engl.: Scanning Tunneling Microscope - STM) ist in Abb.2.1 dargestellt. Eine im Idealfall atomar scharfe Spitze wird dabei bis auf einige Å dicht an eine leitfähige Oberfläche gebracht. Legt man zudem eine Spannung zwischen der Spitze und der Probe an, können Elektronen aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts (siehe Kap.2.1.1) von der einen Elektrode in die andere übergehen und es kommt zu einem Stromfluss.

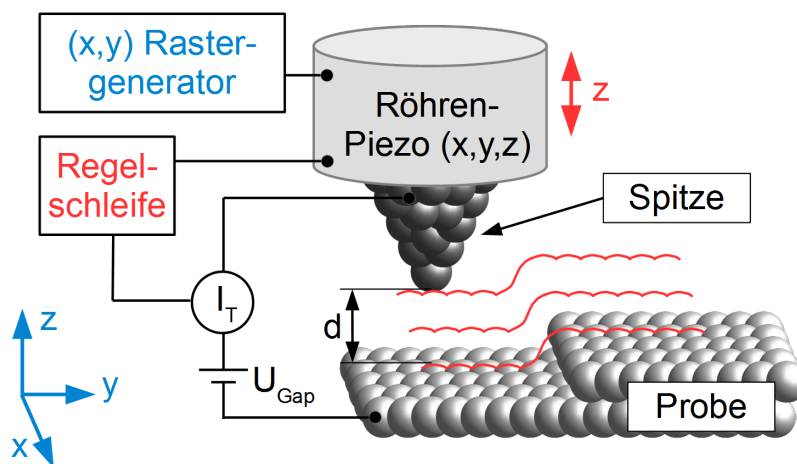


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops (schematisch): Der Spitzen-Proben Abstand ( $d$ ) wird über die Regelschleifensteuerung ( $z$ -Richtung) angepasst, um den Tunnelstrom konstant zu halten (Modus konst. Tunnelstroms). Abfahren der Probenoberfläche in einem  $x,y$  Raster (rote Linien) und Computergestützte Auswertung der Piezo  $z$ -Auslenkung ermöglichen eine topographische Abbildung der Oberfläche.

Dieser ist typischer Weise in der Größenordnung von wenigen pA bis zu mehreren nA und hängt exponentiell vom Abstand beider Elektroden ab. Verringert man beispielsweise den Abstand um ca.  $1 \text{ Å}$ , so verringert sich der Tunnelstrom grob um eine Größenordnung. Man kann daher davon ausgehen, dass der Stromfluß tatsächlich nur über die letzten Atome am Apex der Spitze vermittelt wird. Dies erklärt die hohe Auflösung des STM in lateraler Richtung. Um über diese Art der Mikroskopie nicht nur punktuelle, sondern auch zweidimensionale Informationen über die Probenoberfläche zu gewinnen, muss die Spitze sehr exakt positioniert werden. Da-

zu bedient man sich piezoelektrischer Aktuatoren, die sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche eine Positionierung mit pm-Genauigkeit ermöglichen. Die Bewegung der Spitze in einem x,y- Raster über die Oberfläche erfolgt dabei computergesteuert und der Spitzen-Proben Abstand (z-Koordinate) wird über eine Regelschleife kontrolliert, um entweder den Tunnelstrom (Modus konstanten Tunnelstroms) oder den Spitzen-Proben Abstand (konstante Höhe-Modus) konstant zu halten. Im letzteren Fall wird die Auslenkung des z-Piezoes verwendet, um Informationen über die Probenoberfläche zu gewinnen. Die beiden Modi stellen jedoch Extremfälle dar, die in einem realen Experiment selten vorkommen, da die Regelschleife entsprechend der Anforderungen des jeweiligen Experiments an Scangeschwindigkeit und Auflösung häufig in einem Mischmodus betrieben wird. Die in dieser Arbeit gezeigten Topographie-Bilder wurden im Modus des (annähernd) konstanten Tunnelstroms aufgezeichnet. Wie in Kap.2.1.2 gezeigt wird, stellen topographische Messungen in diesem Modus für kleine Spannungen näherungsweise Konturkarten konstanter Zustandsdichte nahe der Fermienergie dar (siehe Gl.2.5 in Kap.2.1.2). Bei höheren Spannungen haben darüber hinaus Probenzustände in einem Energieintervall Einfluss auf die Größe des gemessenen Tunnelstroms (siehe Gl.2.6 in Kap.2.1.2).

### 2.1.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Im Rahmen der klassischen Physik kann ein atomares Teilchen eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0$  nur überwinden, wenn für seine Energie gilt  $E > V_0$ . Für  $E < V_0$  wird das Teilchen an der Barriere reflektiert. Eine quantenmechanische Betrachtung dieser Situation offenbart jedoch auch die Möglichkeit, das Teilchen ein Stück weit in der Barriere vorzufinden, selbst für  $E < V_0$ . Für nicht zu hohe und nicht zu breite Potentialbarrieren ist es sogar möglich, dass das Teilchen die Barriere „durchtunnelt“, also hinter der Barriere wieder auftaucht. In Abb.2.2 ist diese Situation illustriert: die Amplitude der Wellenfunktion (rot) des von links einlaufenden Teilchens fällt beim Auftreffen auf die Potentialbarriere bei  $x = 0$  nicht sofort auf Null, sondern klingt exponentiell in der Barriere ab, sodass bei  $x = L$  (also hinter der Barriere) tatsächlich die Möglichkeit besteht, eine nicht verschwindende Wellenfunktionsamplitude vorzufinden.

Zur theoretischen Behandlung dieses Problems kann beispielsweise die eindimensionale, zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V\Psi(x) = E\Psi(x), \quad (2.1)$$

unter Verwendung eines ebenen Wellen Ansatzes  $\Psi(x) = Ae^{\pm ikx}$  für die drei in Abb.2.2 markierten Regionen separat gelöst werden (Lösungen:  $\Psi_I, \Psi_{II}, \Psi_{III}$ ). Unter Berücksichtigung der Anschlussbedingungen<sup>1</sup> für die Wellenfunktionen an den Regionengrenzen kann so der Tunnelprozess des Teilchens durch die Barriere über den Transmissionskoeffizienten  $T = |\Psi_I|^2/|\Psi_{III}|^2$  charakterisiert werden. Dieser Ansatz funktioniert jedoch nur, wenn die Potentialbarriere eine konstante Höhe aufweist ( $V = \text{const.}$ ). Eine allgemeinere Lösung, die auch die Möglichkeit einer langsam variierenden Barriere beinhaltet (also  $V \rightarrow V(x)$ ), kann im Rahmen

<sup>1</sup>Die Anschlussbedingungen lauten:

$\Psi_n(m) + \Psi_{n+1}(m)$  sowie  $\dot{\Psi}_n(m) + \dot{\Psi}_{n+1}(m)$  mit  $m = 0, n = I$  bzw.  $m = L, n = II$



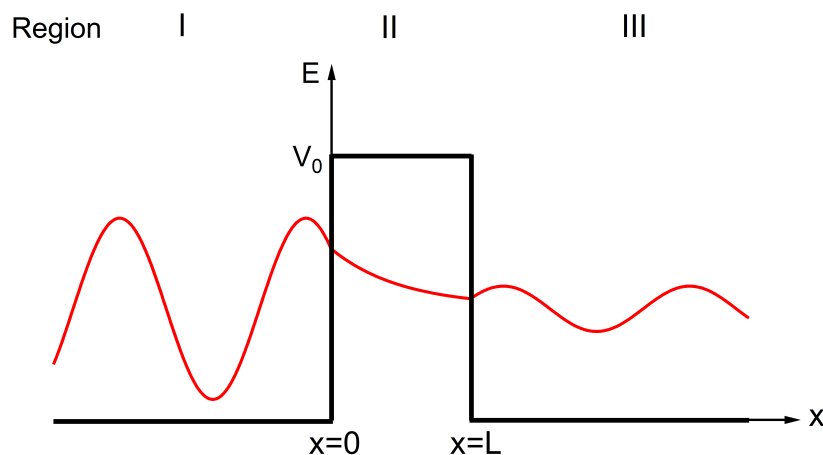


Abbildung 2.2: Tunneln eines Teilchens im quantenmechanischen Bild: Die Amplitude der Wellenfunktion eines von links einlaufenden Teilchens (rot) klingt im Potentialwall der Höhe  $V_0$  zwischen  $x = 0$  und  $x = L$  exponentiell ab. Ist der Potentialwall nicht zu hoch bzw. zu breit, kann auch hinter dem Wall eine von Null verschiedene Wellenfunktionsamplitude gefunden werden. Separation des Problems in drei Regionen und Berücksichtigung der Anschlussbedingungen zwischen diesen Regionen erlauben es, das Problem über die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen.

der Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Näherung gewonnen werden. Hierbei ist „langsam variierend“ so zu interpretieren, dass das Potential sich bezüglich der Wellenlänge des Teilchens wenig ändert. Unter diesen Voraussetzungen kann angenommen werden, dass sich die Wellenfunktion des Teilchens, ähnlich wie im Fall einer konstanten Barriere, sinusartig verhält, jedoch mit variabler Amplitude  $A(x)$  und variablem Wellenvektor  $k(x)$ , sodass:

$$\Psi(x) = A(x)e^{\pm ikx} \Rightarrow A(x)e^{\pm ik(x)x} = Ae^{\pm i\phi(x)}, \quad \text{wobei} \quad k(x)x = \phi(x) \quad (2.2)$$

Einsetzen in 2.1 liefert dann für  $E > V_0$ :

$$\ddot{A}(x) + 2\dot{A}(x)i\dot{\phi}(x) - A(x)(\dot{\phi}(x)^2) + A(x)i\ddot{\phi}(x) = -A(x)\frac{p(x)^2}{\hbar^2} \quad (2.3)$$

wobei  $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$  dem klassischen Impuls und  $i$  der imaginären Einheit entspricht. Beide Seiten von Gl.2.3 müssen sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil erfüllt sein, sodass folgt:

1.  $2\dot{A}(x)\dot{\phi}(x) + A(x)\ddot{\phi}(x) = 0 = \frac{d}{dx}(A(x)^2\dot{\phi}(x))$
2.  $\ddot{A}(x) - A(x)(\dot{\phi}(x)^2) = -A(x)\frac{p(x)^2}{\hbar^2}$

Aus 1. folgt dabei sofort:  $A(x) = \frac{C}{\sqrt{\dot{\phi}(x)}}$ , wobei  $C = \text{const.}$  Unter der Randbedingung eines langsam variierenden Potentials kann in 0ter Näherung  $\ddot{A}(x) \approx 0$  gesetzt werden, was zulässig ist, solange  $\frac{\ddot{A}(x)}{A(x)} \ll \frac{p(x)^2}{\hbar^2}$  bzw.  $\frac{\ddot{A}(x)}{A(x)} \ll \dot{\phi}(x)^2$ .

Somit folgt aus 2.:  $\dot{\phi}(x) = \pm \frac{p(x)}{\hbar}$  bzw.  $\phi(x) = \pm \frac{1}{\hbar} \int dx \cdot p(x)$ . Für die Wellenfunktion im Bereich  $E > V_0$  kann daher in der 0ten WKB Näherung geschrieben werden:

$$\Psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} \cong \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int dx \cdot p(x)}$$

Wobei  $\sqrt{\hbar}$  in die Konstante  $C$  gelegt wurde. Analog kann auch für den Bereich  $E < V_0$  ein Ausdruck für die Wellenfunktion gefunden werden ( $p$  wird in diesem Fall imaginär):

$$\Psi(x) \cong \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int dx \cdot p(x)}$$

Die Wellenfunktionen für die drei Regionen im für den Tunnelprozess relevanten Energiebereich  $E < V_0$  können nun angegeben werden:

- Region I ( $x < 0$ ):  $\Psi_I(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}$
- Region II ( $0 \leq x \leq L$ ):  $\Psi_{II}(x) \cong \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{+\frac{1}{\hbar} \int dx \cdot p(x)} + \frac{D}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int dx \cdot p(x)}$
- Region III ( $x > L$ ):  $\Psi_{III}(x) = Ee^{+ikx} + Fe^{-ikx}$

Negative Vorzeichen im Exponenten repräsentieren dabei eine nach links und positive Vorzeichen eine nach rechts laufende Welle. Da das Teilchen in diesem Beispiel nur von links auf den Potentialwall treffen soll, kann der Koeffizient  $F$  direkt zu Null gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Anschlussbedingungen und des Grenzfalles einer sehr hohen oder breiten Barriere ( $V \gg E$  sodass  $C \sim 0$  und  $D \sim 1$ )<sup>2</sup> kann dann der Transmissionskoeffizient genähert werden zu [26]:

$$T = \frac{|\Psi_I|^2}{|\Psi_{III}|^2} = \frac{|A|^2}{|E|^2} \cong e^{-2\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{\hbar} \int_0^L \sqrt{2m(E - V(x))} dx \quad (2.4)$$

Dieses Resultat verdeutlicht die typischen Charakteristika eines Tunnelprozesses: die Transmission durch die Barriere hängt exponentiell sowohl von der Barrierenbreite  $L$  als auch von der Wurzel der effektiven Potentialhöhe  $\sqrt{E - V(x)}$  ab. Problematisch wird diese Methode für  $E \sim V$  (klassischer Umkehrpunkt), da in diesem Fall der Impuls  $p$  des Teilchens verschwindet und die Näherung  $\frac{\dot{A}(x)}{A(x)} \ll \frac{p(x)^2}{\hbar^2}$  nicht mehr gültig ist. In diesem speziellen Fall können jedoch mit Hilfe der Airy-Funktionen für den Übergangsbereich der Regionen Wellenfunktionen definiert werden, welche eine Lösung des Problems auch für  $E \sim V$  ermöglichen (Details siehe z. B. [27]).

### 2.1.2 Der Tunnelstrom nach Tersoff und Hamann

Der im vorherigen Abschnitt vorgestellte Ansatz eignet sich gut, um die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelprozesses zu erläutern, jedoch wird nicht berücksichtigt, dass die beiden Bereiche links und rechts vom Potentialwall in einem realen Experiment Elektroden darstellen,

<sup>2</sup>Der exponentiell ansteigende Teil der Wellenfunktion im Bereich II muss für  $V \gg E$  gegen 0 gehen, woraus folgt, dass  $C \sim 0$ .

welche selbst eine spezifische elektronische Struktur besitzen, die ebenfalls für den Tunnelprozess relevant ist. In diesem Abschnitt soll daher eine alternative Beschreibung zusammengefasst werden, die dieses Manko nicht aufweist und somit für die Modellierung eines realen Tunnelprozesses eher geeignet ist.

Basierend auf zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung stellte Bardeen einen Ansatz vor, der das Tunneln von Elektronen zwischen zwei schwach gekoppelten Metallelektroden beschreibt [28]. Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von einer Seite der Barriere zur Anderen  $W_{\mu \rightarrow \nu}$  ist dabei über *Fermis Goldene Regel* gegeben zu:

$$W_{\mu \rightarrow \nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho_f$$

wobei  $\rho_f = \frac{dN}{dE}$  die Dichte der Endzustände darstellt. Über das sogenannte Tunnel-Matrix-Elemente  $M_{\mu\nu}$  werden sowohl die elektronischen Zustände der Probe  $\Psi_\nu$  als auch der Spitze  $\Psi_\mu$  berücksichtigt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*)$$

Die Integration erfolgt dabei über eine Querschnittsfläche  $S$  innerhalb der Vakuumbarriere zwischen beiden Elektroden. Für die Berechnung von  $M_{\mu\nu}$  sind jedoch explizite Ausdrücke für  $\Psi_\nu$  und  $\Psi_\mu$  nötig. Dazu muss allerdings die atomare Struktur der Probe und der Spitze bekannt sein. Typischerweise ist dies nicht der Fall, sodass Näherungen gemacht werden müssen. Tersoff und Hamann [29] verwendeten zu diesem Zweck den einfachen Ansatz einer lokalen, sphärischen Symmetrie für die Spitze, sodass nur  $s$ -artige Wellenfunktionen zum Tunnelmatrixelement beitragen. Für kleine Spannungen  $V$  zwischen Spitze und Probe und niedrige Temperaturen kann so der Tunnelstrom dargestellt werden als:

$$I_T \propto V \cdot n_S(E_F) \cdot e^{-2\kappa R} \sum_{\nu} |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.5)$$

wobei  $E_F$  die Fermienergie,  $n_S(E_F)$  die Zustandsdichte der Spitze an der Fermienergie und  $R$  sowie  $\vec{r}_0$  Parameter der Spitze repräsentieren (siehe Abb.2.3).

Die Abklingkonstante  $\kappa$  ist dabei proportional zur lokalen Barrierenhöhe, welche näherungsweise dem Mittelwert der Austrittsarbeiten von Spitze ( $\Phi_S$ ) und Probe ( $\Phi_P$ ) entspricht. Der letzte Term

$$n_P = \sum_{\nu} |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$$

repräsentiert die lokale Zustandsdichte der Oberfläche ( $n_P$ ) an der Fermienergie. Berücksichtigt man darüber hinaus, dass die Wellenfunktion der Spitze exponentiell in Richtung Vakuum abklingt, kann für den Tunnelstrom eine exponentielle Abhängigkeit vom Spitzen-Proben Abstand  $d$  abgeleitet werden:

$$I_T \propto e^{-2\kappa d}$$

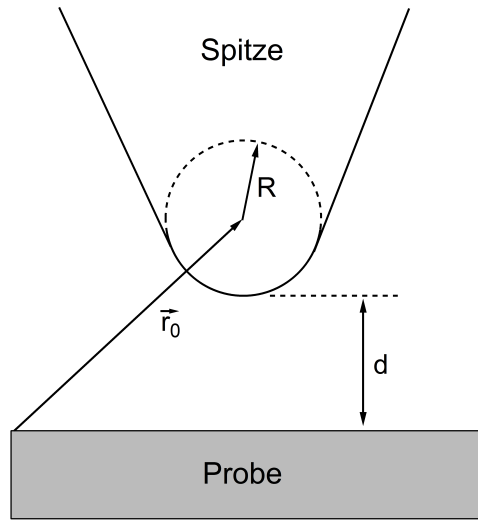


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie entsprechend des Modells von Tersoff und Hamann [29]. Die als lokal sphärisch angenommene Spitze (Krümmungsradius  $R$ , Zentrum der Krümmung bei  $\vec{r}_0$ ) befindet sich im Abstand  $d$  von der Probe.

Obige Betrachtungen sind jedoch nur unter der Maßgabe kleiner Spannungen zwischen Spitze und Probe gültig. Um auch den Fall höherer Spannungen beschreiben zu können, muss über den Beitrag aller Zustände von Null bis zur angelegten Spannung integriert werden:

$$I_T \propto \int_0^{eV} n_P(E) \cdot n_S(E, eV) \cdot T(E, eV) dE \quad (2.6)$$

wobei  $T$  den Transmissionskoeffizienten darstellt:

$$T(E, eV) = \exp \left[ -d \cdot \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (\Phi_S + \Phi_P + eV - 2E)} \right]$$

Dieser Ausdruck für den Transmissionskoeffizienten beschreibt jedoch nur die Spannungsabhängigkeit bei einer Energie  $E$ . Möchte man der Einfluss aller Zustände im Energieintervall (von Null bis zur angelegten Spannung, siehe Gl.2.6) berücksichtigen, muss die Integration ausgeführt werden. Für den einfachsten Fall konstanter Zustandsdichten von Spitze und Probe ergibt sich dann für den Transmissionskoeffizienten:

$$T(eV) \propto \exp \left[ -2d \cdot \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi_S + \Phi_P - eV/2)} \right] \quad (2.7)$$

Zusammenfassend kann also im Rahmen des hier vorgestellten Modells die ortsabhängige Auslenkung des z-Piezoes unter der Randbedingung konstanten Tunnelstroms ( $d(x, y)|_{I=\text{const.}}$ ) für kleine Spannungen als Konturkarte konstanter Zustandsdichte der Probe bei der Fermienergie am Ort der Spitze interpretiert werden. Für höhere Spannungen muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass zusätzliche Tunnelkanäle zwischen Spitze und Probe vorhanden sind.

### 2.1.3 Rastertunnelspektroskopie

Anhand von Gl.2.6 wird deutlich, dass zum Tunnelstrom Zustände der Probe im Energieintervall von  $E = 0$  bis  $E = eV$  beitragen. Häufig sind jedoch in einem engen Energiebereich auftretende Charakteristika der Zustandsdichte der Probe ausschlaggebend für ihre elektronischen Eigenschaften. Um diese zu untersuchen, kann mittels Rastertunnelspektroskopie (engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy - STS) die differentielle Leitfähigkeit  $dI/dV$  analysiert werden [30]:

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto n_s(0) \cdot n_P(eV) \cdot T(E, eV) + \int_0^{eV} n_P(E) \cdot n_S(eV - E) \cdot \frac{dT(E, eV)}{dV} dE \quad (2.8)$$

Obige Relation folgt aus der Ableitung von Gl.2.6 unter der Annahme, dass die Zustandsdichte der Spitze weitgehend konstant ist ( $d(n_S)/dV \sim 0$ ). Da sich darüber hinaus der Transmissionskoeffizient nur monoton mit der Spannung ändert, kann Struktur im  $dI/dV$ -Signal als Funktion von  $V$  über den ersten Term in Gl.2.8 tatsächlich auf Struktur der Zustandsdichte der Probe zurückgeführt werden [30].

Die Akquise von  $dI/dV$ -Daten kann im Experiment auf zweierlei Wegen erfolgen: Zum einen über die Messung von Strom-Spannungskennlinien ( $I(V)$ ), welche gewonnen werden, indem an einer festen Position über der Probe die Regelschleife abgestellt und die Spannung erhöht wird. Numerische Differentiation des simultan gemessenen Stroms liefert dann das  $dI/dV$ -Signal. Eine alternative und zudem rauschärmere Möglichkeit stellt die Messung von  $dI/dV$ -Signalen über die Lock-In Technik dar. Dazu wird der angelegten Spannung (in Folgenden Setpointspannung oder  $V_{Bias}$  genannt) eine kleine Wechsellspannungsmodulation ( $\sim 5$  mV bis 50 mV) mit einer Frequenz von mehreren kHz hinzugefügt.<sup>3</sup> Eine entsprechende Modulation des gemessenen Tunnelstroms bei derselben Frequenz kann dann über einen Lock-In Verstärker detektiert werden. Dieser liefert ein zur differentiellen Leitfähigkeit  $dI/dV$  proportionales Gleichspannungssignal. Die Spannungsabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten sorgt dabei für einen exponentiell, mit der Spannung ansteigenden Untergrund, welcher jedoch durch Normierung auf das simultan gemessene  $I(V)$ -Signal weitgehend kompensiert werden kann [31]. Alle in dieser Arbeit gezeigten  $dI/dV$ -Daten wurden über die Lock-In Technik gewonnen.

Zur Verdeutlichung des Tunnelprozesses bei angelegter Spannung sind in Abb.2.4a)-c) vereinfachte Energieschemata von Spitze und Probe für die drei Fälle  $V = 0$ ;  $V < 0$  und  $V > 0$  abgebildet.

Besetzte Zustände sind dabei grau schattiert dargestellt. Die Zustandsdichte der Probe ist in der Vakuumregion zwischen Spitze und Probe angedeutet. Für den Gleichgewichtsfall ohne Spannung und gleicher Temperaturen von Probe und Spitze (Abb.2.4 a)) sind die Fermienergien beider Elektroden gleich und es fließt trotz eventuell unterschiedlicher Austrittsarbeiten kein Strom. Wird an die Probe jedoch eine negative Spannung  $V$  angelegt, können Elektronen im Energieintervall von  $E_{F,P}$  bis  $E_{F,P} + eV$  von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte

<sup>3</sup>Die Modulationsfrequenz muss dabei oberhalb der oberen Grenzfrequenz der Regelschleife liegen, um zu verhindern, dass der Spitzen-Proben Abstand im Takt mit der Modulation nachgeregelt wird.

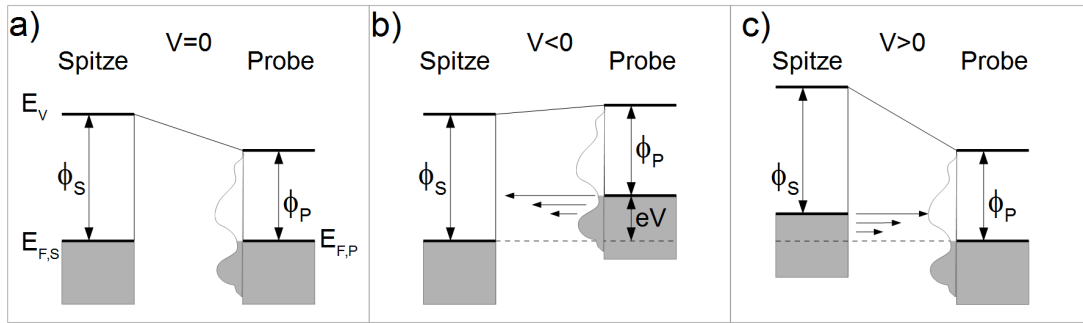


Abbildung 2.4: Einfaches Energieniveauschema von Spitze und Probe. a) Gleichgewichtsfall: Spitze und Probe sind durch eine kleine Vakuumbarriere voneinander getrennt ( $E_{F,S} = E_{F,P}$ ). b) Liegt eine negative Spannung an der Probe an, so können Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln. c) Für positive Probenspannungen tunneln entsprechend Elektronen von der Spitze in die Probe.

Zustände der Spitze tunneln, was durch horizontale Pfeile in Abb.2.4 b) illustriert wurde. Elektronen mit Energien nahe  $E_{F,P}$  besitzen dabei die größte Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. liefern den größten Beitrag zum Tunnelstrom, da sie effektiv die geringste Barrierenhöhe spüren. Wird an die Probe eine positive Spannung angelegt, kehrt sich die Situation um und Elektronen tunneln von der Spitze in die Probe. Typischerweise wird für die Messung von  $dI/dV$ -Daten die Spitze an eine bestimmte Position gefahren und dann eine  $dI/dV$ -Kurve an dieser Stelle aufgezeichnet. Um spektroskopische Daten eines Bereiches zu erfassen, kann darüber hinaus die Spitze automatisiert in einem Raster über die Probe gefahren werden, um an jedem Rasterpunkt eine  $dI/dV$ -Kurve aufzuzeichnen und so die elektronische Struktur der Probe orts- und energieaufgelöst zu untersuchen.

### 2.1.4 Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie

Bei ferro- oder antiferromagnetischen Systemen sorgt die quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen für ein Aufspalten der Zustandsdichte in energetisch abgesenkte Majoritäts- und energetisch angehobene Minoritätszustände, sodass bei Auffüllung des Elektronensystems bis zur Fermienergie ein Ungleichgewicht zwischen Elektronen mit Spin-up und solchen mit Spin-down vorliegt und sich eine Nettomagnetisierung ausbilden kann. Dieses Ungleichgewicht ist häufig auch nahe der Fermienergie präsent und hat - unter der Annahme, dass der Tunnelprozess spinerhaltend ist - somit auch Einfluss auf den Tunnelstrom. Die Situation ist in Abb.2.5 für den Fall zweier ferromagnetischer Elektroden dargestellt.

Bei paralleler Magnetisierung ist die Zustandsdichte der Minoritätszustände nahe der Fermienergie größer als die der Majoritätszustände, sodass der Tunnelstrom hauptsächlich von Elektronen, die aus Minoritätszuständen der Spitze in Minoritätszustände der Probe tunneln, getragen wird (Abb.2.5 links). Nach *Fermis Goldenen Regel* ist die zugehörige Leitfähigkeit  $G$  der Tunnelstrecke proportional zu den Zustandsdichten von Spitze ( $n_S(E_F)$ ) und Probe ( $n_P(E_F)$ ) an der Fermienergie. Berücksichtigt man zudem, dass es zwei Tunnelkanäle gibt (siehe Abb.2.5) folgt für  $G$  im Falle paralleler Magnetisierung [32]:

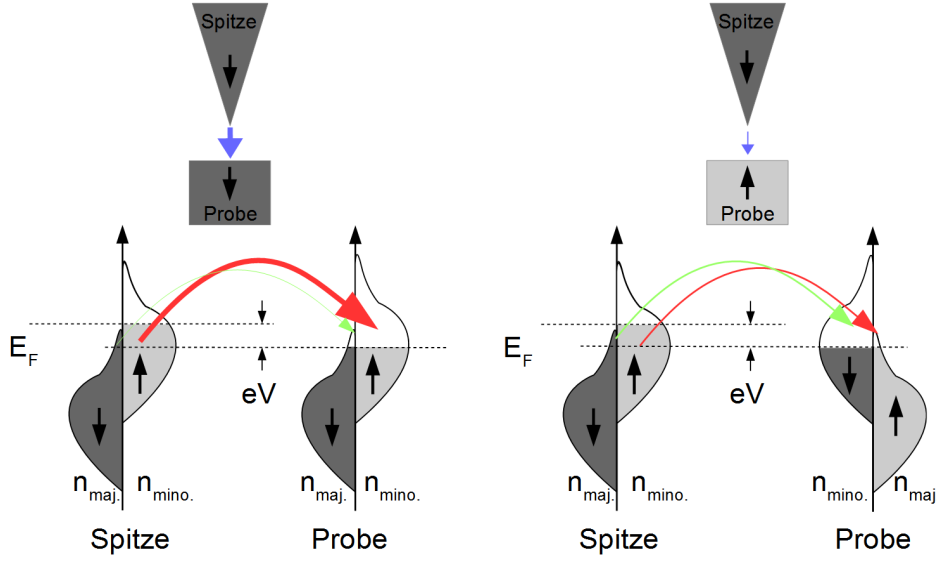


Abbildung 2.5: Spinpolarisiertes Tunneln (mit Spinerhaltung) zwischen zwei ferromagnetischen Elektroden für den Fall positiver Probenspannungen. Die Zustandsdichten ( $n_{\text{mino.}}$ ,  $n_{\text{maj.}}$ ) sind grau schattiert dargestellt und die spinabhängigen Komponenten des Tunnelstroms sind als rote und grüne Pfeile eingezeichnet. Im Fall paralleler Magnetisierung (links) ist der Gesamttunnelstrom größer als im Fall antiparalleler (rechts).

$$G_{\text{parallel}} \propto n_S^{\text{maj.}}(E_F) \cdot n_P^{\text{maj.}}(E_F) + n_S^{\text{min.}}(E_F) \cdot n_P^{\text{min.}}(E_F)$$

Bei antiparalleler Magnetisierung gilt jedoch (siehe Abb.2.5 rechts):

$$G_{\text{anti-parallel}} \propto n_S^{\text{maj.}}(E_F) \cdot n_P^{\text{min.}}(E_F) + n_S^{\text{min.}}(E_F) \cdot n_P^{\text{maj.}}(E_F)$$

$G_{\text{parallel}}$  und  $G_{\text{anti-parallel}}$  sind im Allgemeinen nicht identisch, sodass der Gesamttunnelstrom für die beiden relativen Ausrichtungen der Elektroden ebenfalls unterschiedlich ausfällt [32]. Dieser Effekt wird häufig auch als TMR (engl. für „tunnel magnetoresistance“, zu deutsch „Tunnelmagnetowiderstand“) Effekt bezeichnet.

Im Rahmen einer theoretischen Behandlung der Situation unter der Randbedingung kleiner Spannungen und der Annahme, dass die Leitungselektronen nahezu frei beweglich sind, kann im Fall von zwei ferromagnetischen Elektroden (die durch eine isolierende Schicht voneinander getrennt sind) für den Tunnelstrom  $I$  geschrieben werden [33]:

$$I(\theta) = I_0 + I_P \cos(\theta) \propto I_0 [1 + P_S P_P \cdot \cos(\vec{m}_S, \vec{m}_P)] \quad (2.9)$$

Dabei stellen  $I_0$  und  $I_P$  die spingemittelte bzw. spinpolarisierte Komponente des Tunnelstroms dar. Die Magnetisierung von Spitze (Index  $S$ ) und Probe (Index  $P$ ) wird über  $\vec{m}_S$  und  $\vec{m}_P$ , der Winkel zwischen beiden Magnetisierungen über  $\theta$  und die Spinpolarisation der Elektroden über  $P_i = \frac{\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}$  repräsentiert ( $\sigma_{\uparrow}$  und  $\sigma_{\downarrow}$  entsprechen dabei den Zustandsdichten von Majoritäts- und Minoritätsladungsträgern an der Fermienergie).

Für den Fall höherer Spannungen  $V$  muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass Zustands-

dichte und Magnetisierung im Energiebereich von  $E_F$  bis  $E_F + eV$  zum Tunnelstrom beitragen [34]:

$$I(\vec{r}_0, V, \theta) = I_0(\vec{r}_0, V) + I_{SP}(\vec{r}_0, V, \theta) \propto n_S \tilde{n}_P(\vec{r}_0, V) + \vec{m}_S, \tilde{\vec{m}}_P(\vec{r}_0, V) \quad (2.10)$$

Hierbei repräsentieren  $n_S$  und  $\vec{m}_S$  die LDOS bzw. die Magnetisierungs-LDOS am Apex der Spitze. Letztere entspricht der Differenz von Spin-up und Spin-down LDOS:  $|\vec{m}_S| = (n_S^\uparrow - n_S^\downarrow)$ . Spin-up und Spin-down Zustandsdichte der Spitze wurden dabei als konstant mit der Energie angenommen. Darüber hinaus sind in Gl.2.10 mit  $\tilde{n}_P$  und  $\tilde{\vec{m}}_P$  die Energie-integrierte LDOS bzw. die Energie-integrierte Magnetisierungs-LDOS der Probe zu finden (Details siehe [34]). In Übereinstimmung zu Gl.2.9 erkennt man, dass in Gl.2.10 der spinpolarisierte Anteil des Tunnelstroms über das Skalarprodukt  $\vec{m}_S, \tilde{\vec{m}}_P$  wieder mit dem Kosinus des Winkels  $\theta$  zwischen den Magnetisierungsrichtungen beider Elektroden skaliert. Ausgehend von Gl.2.10 kann darüber hinaus für die differentielle Leitfähigkeit  $dI/dV$  gefunden werden [34]:

$$\frac{dI}{dV}(\vec{r}_0, V) \propto n_S n_P(\vec{r}_0, E_F + eV) + \vec{m}_S \vec{m}_P(\vec{r}_0, E_F + eV) \quad (2.11)$$

Ein Vergleich von Gl.2.10 und Gl.2.11 offenbart, dass das  $dI/dV$ -Signal direkt proportional zur Zustandsdichte  $n_P$  und Magnetisierungs-LDOS  $\vec{m}_P$  der Probe an der Energie  $E_F + eV$  ist, wohingegen das Topographiesignal (unter der Randbedingung konstanten Tunnelstromes) die integrierte Zustandsdichte und Magnetisierungs-LDOS ( $\tilde{n}_P$  und  $\tilde{\vec{m}}_P$ ) im Bereich von  $E_F$  bis  $E_F + eV$  widerspiegelt. Da  $\tilde{n}_P$  immer mit der Spannung anwächst, wohingegen  $\tilde{\vec{m}}_P$  als Funktion der Spannung konstant bleiben kann (z. B. für Energieintervalle in denen Spin-up und Spin-down LDOS identisch sind), dominiert die integrierte Zustandsdichte in der Regel das Topographiesignal (bei  $I = const.$ ), sodass in diesem Betriebsmodus des STM wenig magnetischer Kontrast zwischen z. B. unterschiedlich magnetisierten Bereichen erwartet werden kann. Im  $dI/dV$ -Modus jedoch kann die Energie  $E_F + eV$  so gewählt werden, dass  $\vec{m}_P$  gegenüber  $n_P$  maximiert wird und ein magnetischer Kontrast ist auch bei höheren Spannungen möglich (siehe dazu auch [34]). Daher ist für die Analyse der magnetischen Eigenschaften die Messung der energieabhängigen differentiellen Leitfähigkeit einer Topographiemessung vorzuziehen.

Um in einem STM-Experiment die Spinsensitivität zu realisieren bedient man sich häufig ferro- oder antiferromagnetischer Spitzen. Letztere bieten dabei gegenüber ersteren den Vorteil eines vernachlässigbaren Streufeldes am Apex der Spitze, welches sonst unter Umständen die lokale Magnetisierung der Probe beeinflussen könnte [35]. Trotz verschwindendem magnetischem Gesamtmoment ist bei antiferromagnetischen Spitzen dennoch eine Spinsensitivität vorhanden, da nur das magnetische Moment des Apex der Spitze für den Tunnelprozess relevant ist (siehe Kap.2.1).

## 2.2 Das lokale Oberflächenpotential

Eine der essentiellen Größen für die Beschreibung des Verhaltens von Oberflächen ist die Austrittsarbeit. Definiert als die minimale Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Fest-



körper in makroskopische Entfernung zur Oberfläche zu bringen, spielt diese Größe z. B. bei Katalyse-, Elektronentransport- oder auch Elektronenemissions-Prozessen an der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Da Faktoren wie die Kristallstruktur an der Oberfläche oder auch die Belegung selbiger mit Adsorbaten oder Verunreinigungen einen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit haben, handelt es sich bei dieser Größe tatsächlich eher um eine Eigenschaft der Oberfläche als um eine reine Eigenschaft des Festkörpers. Um die Potentialverhältnisse an der Oberfläche zu verstehen, kann zumindest für den Fall einfacher Metalle das sog. *jellium modell* herangezogen werden.

Im Rahmen dieses Modells werden die Ionenrümpfe des Festkörpers als homogene Hintergrundladungsdichte genähert. An der Oberfläche endet diese Ladungsdichte abrupt. Da die Zustände des Elektronengases nur bis zur Fermienergie  $E_F$  aufgefüllt sind und dementsprechend die Fermiwellenlänge  $\lambda_F$  die kleinste mögliche Wellenlänge darstellt, kann die Elektronendichte dieser abrupten Änderung der Hintergrundladungsdichte nicht perfekt folgen und es kommt zu einem Überschwappen der Elektronendichte ins Vakuum (sog. *spill out*). Mit dem *spill out* einher geht eine Verringerung der Elektronendichte kurz unterhalb der Oberfläche, sodass sich an der Oberfläche eine Dipolschicht ausbildet, welche für die Elektronen effektiv eine Potentialbarriere  $D$  darstellt und somit einen Teil der Austrittsarbeit beschreibt. Im Gegensatz zu  $D$  wird der zweite maßgebliche Beitrag zur Austrittsarbeit  $\phi$  allerdings von einer Eigenschaft des Festkörpers, genauer von der Lage der Fermienergie  $E_F$  bestimmt, sodass:  $\phi = D - E_F$  [36]. Allerdings repräsentiert diese Definition den Mittelwert der Austrittsarbeit, welcher im Verhältnis zu typischen atomaren Abständen in großer Entfernung zur Oberfläche gemessen wird. Bei orts aufgelösten STM-Messungen von nanostrukturierten Oberflächen beispielsweise spielt dieser Mittelwert jedoch eine eher untergeordnete Rolle, da hier lokale Unterschiede des elektrostatischen Potentials in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche die elektronische Wechselwirkung bestimmen. Daher ist es in solchen Fällen sinnvoller, von dem lokalen Oberflächenpotential (LOP) der Oberfläche zu sprechen.

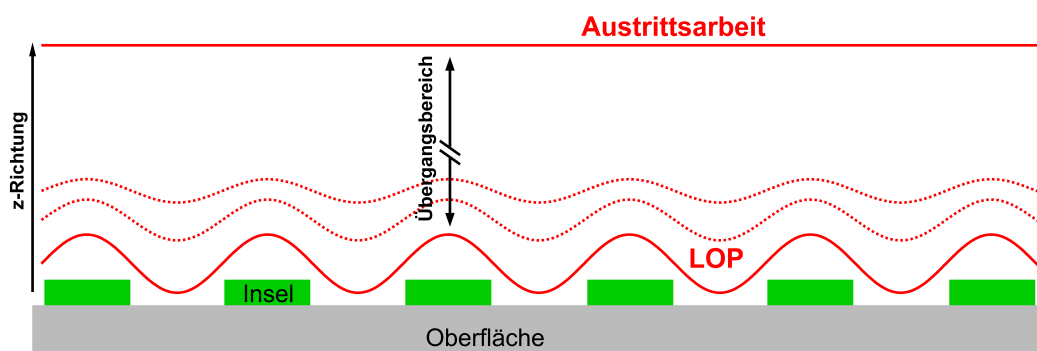


Abbildung 2.6: Vereinfachte Darstellung zum Konzept des LOP. Dicht an der Oberfläche sind lokale Potentialvariationen vorhanden, wohingegen sich diese für hinreichend große Abstände  $z$  ausgeglichen haben.

Um das Konzept des LOP und den graduellen Übergang zur Austrittsarbeit zu verdeutlichen, ist in Abb.2.6 der Potentialverlauf über einer strukturierten Oberfläche skizziert. Die Potentialvariationen über unterschiedlichen Bereichen der Oberfläche (hier z. B. Inseln) gleichen sich

mit zunehmendem Abstand  $z$  zur Oberfläche aus, sodass für hinreichend großen Abstand die Potentialbarriere überall der Austrittsarbeit entspricht.

## 2.3 Bildladungszustände und Feldemissionsresonanzen

Das LOP verschwindet natürlich nicht sofort beim Übergang ins Vakuum. Vielmehr muss eine stetige Anknüpfung an das Vakuumpotential vorliegen. Im Fall von leitfähigen Oberflächen, welche zudem in der auf die Oberfläche projizierten Bandstruktur ein Gap (engl. für (Energie-)lücke) unterhalb der Vakuumenergie aufweisen, kann es im Bereich des Gaps zu einer attraktiven Wechselwirkung und Bindung von Elektronen an der Oberfläche aufgrund von Bildladungskräften kommen [37]. Nähert sich ein Elektron der Oberfläche, spürt es ein Bildladungspotential der Form [38]:

$$V_{Bild}(z) = -\frac{1}{4} \cdot \frac{e^2}{4(z - z_0)} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}$$

Hierbei stellt  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon$  die dielektrische Konstante der Oberfläche,  $z_0$  die Position der Bildladungsebene und  $z$  den Abstand des Elektrons zur Oberfläche dar. Nahe der Vakuumenergie verhindert das Gap eine starke Kopplung der Elektronen an die auf die Oberfläche projizierte Bandstruktur, sodass sich ein Potentialtopf ausbildet, in welchem Elektronen schwach gebunden werden und sogenannte Bildladungszustände ausbilden können (siehe Abb.2.7a)). Die Zustände sind jedoch nur senkrecht zur Oberfläche an diese gebunden, parallel zur Oberfläche verhalten sie sich näherungsweise wie freie Elektronen. Bildladungszustände können beispielsweise mittels inverser Photoemission [39], zwei-Photonen Photoemission [40] oder auch Rastertunnelspektroskopie nachgewiesen werden. Für letztere gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass zusätzlich ein elektrisches Feld zwischen der Probe und der STM-Spitze vorliegt (Abb.2.7b)). Dieses Umstand bedingt einen Stark-Effekt, also eine Verschiebung der Bildladungszustände in Abhängigkeit vom externen Feld.

Diese Situation ist in Abb.2.7b) dargestellt. In Anwesenheit der Spitze muss eine zusätzliche lineare Komponente aufgrund der Setpointspannung  $V_{Bias}$  und eventueller Austrittsunterschiede zwischen Spitze und Probe ( $\phi_{Spitze} - \phi_{Probe}$ ) sowie das Bildladungspotential vor der Spitze berücksichtigt werden. Die Beobachtbarkeit dieses Effektes als oszillierende  $I(V)$  Charakteristik sagte Gundlach bereits 1966 vorher, sodass Bildladungszustände, die durch äußere Felder energetisch verschoben sind, oft als Gundlach-Oszillationen, Stark-verschobene Bildladungszustände oder Feldemissionsresonanzen (im Folgenden als FER abgekürzt) bezeichnet werden. Erste experimentelle Nachweise von FER in einem STM-Experiment gelangen 1985 [41, 42]. In einer Messung der differentiellen Leitfähigkeit  $dI/dV$  (siehe Kap. 2.1.3) als Funktion der Spannung zeigen sich die FER als Oszillationen im  $dI/dV$ -Signal, wobei jede zusätzliche Oszillation, die bei Erhöhung der Spannung beobachtet wird, einem weiteren FER-Zustand entspricht. FER stellen jedoch keine besonders langlebigen Zustände dar, da aufgrund des relativ kleinen Reflexionskoeffizienten der Probenoberfläche die Elektronen nur eine kurze Zeit in der Vakuumregion vor der Probe verweilen [43]. In der Oberflächenanalytik erwiesen sich

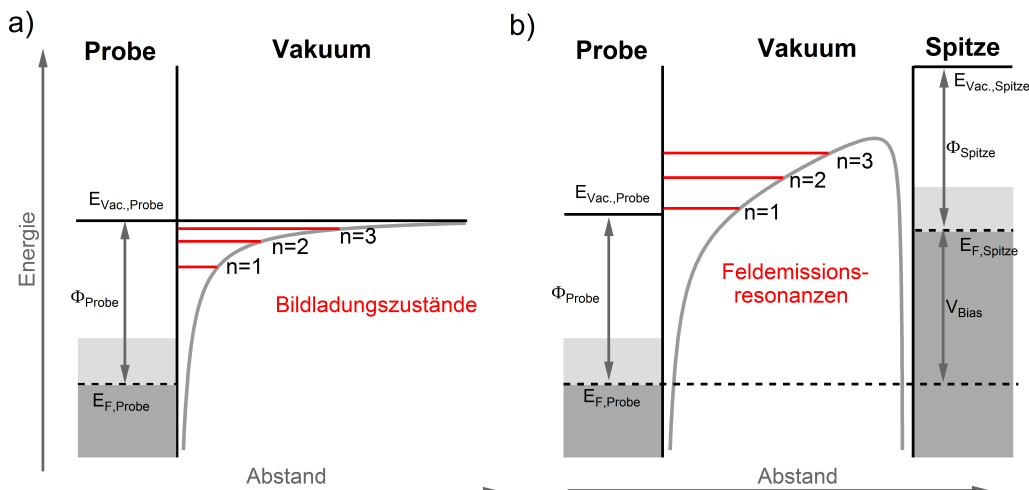


Abbildung 2.7: Einfaches eindimensionales Energieniveauschema und Potentialverlauf in Richtung Vakuum über einer leitfähigen Oberfläche. Besetzte Zustände sind dunkelgrau, unbesetzte hellgrau dargestellt. a) Bildladungszustände: Im Potentialtopf zwischen Probenoberfläche und Bildladungspotential können sich schwach gebundene Zustände ( $n=1,2,3\dots$ ) unterhalb der Vakuumenergie ausbilden. b) Feldemissionsresonanzen: In Anwesenheit der STM-Spitze und bei angelegter Spannung  $V_{Bias}$  werden diese Zustände Starkverschoben und können oberhalb der Vakuumenergie auftreten.

die Feldemissionsresonanzen als nützliches Werkzeug und wurden unter anderem für die STM-basierte Realisierung von Elementkontrast [44] oder für die Untersuchung von Quantisierungseffekten in dünnen Metallfilmen [45] verwendet. Darüber hinaus können über numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung die gemessenen FER-Positionen gefittet werden und erlauben so Zugang zu verschiedenen, sonst schwer zugänglichen Parametern wie z. B. der effektiven Tunnelfläche oder des absoluten Spitzen-Proben Abstandes [41, 46, 47].

Bei Messungen von Feldemissionsresonanzen werden typischerweise Tunnelspannungen verwendet, die im Bereich von  $\phi_P/e < V_{Bias} < 10V$  liegen. In diesem Spannungsbereich kann die Transmission von Elektronen durch die (näherungsweise dreieckige) Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe nicht mehr allein über direktes Tunneln beschrieben werden, da zusätzlich auch Feldemission eine Rolle spielt. Bereits 1928 gelang es Fowler und Nordheim, die Feldemission von Elektronen aus einer Metalloberfläche in Anwesenheit hoher elektrischer Felder theoretisch zu beschreiben [48]. Ein zu dem von ihnen abgeleiteten Ausdruck ähnlicher Terminus kann auch für die Transmission eines Elektrons zwischen Spitze und Probe angegeben werden. Der wesentliche Unterschied zum direkten Tunneln besteht dabei darin, dass in den Transmissionskoeffizienten der Kehrwert des Feldes  $E$  eingeht [48]:

$$T \cong e^{-2\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma \propto \frac{\phi^{3/2}}{E} \quad (2.12)$$

Man spricht bei Tunnelprozessen mit  $V_{Bias} > \phi_P/e$  daher auch vom Fowler-Nordheim-Regime.

## 2.4 Gold-induzierte Rekonstruktion auf vizinalen Siliziumoberflächen

In diesem Kapitel sollen kurz die untersuchten Systeme Si(111)-(5x2)-Au und Si(553)Au vorgestellt werden. Die durch Adsorption von Gold im sub-Monolagenbereich induzierten quasi 1D Ketten auf Si(111) und Si(553) sind besonders hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften hochinteressant, da allein durch Reduktion der Dimensionalität Korrelationseffekte stark gefördert werden. Der Grund dafür ist, dass im Gegensatz zu zwei oder drei Dimensionen die Elektronen, salopp gesagt, keine Möglichkeit haben, sich aus dem Weg zu gehen. Dies kann zu interessanten Phänomenen wie Spindichtewellen, Ladungsdichtewellen oder auch Spin-Ladungstrennung führen.

Das Kapitel beginnt mit einem kurzen Einblick in die elektronischen Besonderheiten eindimensionaler Metalle. Im Anschluss werden Struktur, Eigenschaften und Präparation der Systeme Si(111)-(5x2)-Au und Si(553)Au kurz vorgestellt.

### 2.4.1 Elektronische Eigenschaften eindimensionaler Metalle

#### 2.4.1.1 Das Fermi-Flüssigkeits-Bild

Das Verhalten von wechselwirkenden fermionischen Systemen (z. B. Elektronen in den meisten Metallen) kann für hinreichend niedrige Temperaturen bzw. kleine energetische Anregungen gut über die Fermi-Flüssigkeit Theorie verstanden werden. Die von Landau entwickelte Theorie erklärt, warum auch ein System wechselwirkender Teilchen sich annähernd wie ein System freier Teilchen (Fermi-Gas) verhält [49].

Grundgedanke dabei ist, dass die Wechselwirkungen oder Anregungen des System über Quasiteilchen (z. B. Phononen, Exzitonen usw.) beschrieben werden können. Im Rahmen der Fermi-Flüssigkeit Theorie sind so auch komplexe angeregte Zustände als Superposition von elementaren Anregungen (Quasiteilchen) erklärbar.<sup>4</sup>

Betrachtet man in diesem Rahmen ein System mit reduzierter Dimension, ergeben sich überraschende und teils exotische Eigenschaften. Peierls untersuchte beispielsweise das Verhalten einer Kette von Atomen, bei dem jedes Atom jeweils ein Elektron zum Leitungsband beiträgt [2]. Das Leitungsband ist somit halb besetzt und das System stellt ein 1D Metall dar, siehe Abb.2.8a).

Der Fermi-Wellenvektor ist für diesen Fall bei der Hälfte der Brillouin Zone  $k_F = \frac{\pi}{2a}$  ( $a$  = Gitterkonstante) zu finden. Peierls konnte jedoch zeigen, ein solches System nicht metallisch sein kann, da es instabil ist gegenüber periodischen Gitterdeformationen, deren Periodizität  $2 \cdot a$  beträgt, denn die mit der Verdopplung der Periodizität einher gehende Öffnung eines Gaps an  $k_F$  sorgt für ein Absinken der Energie der besetzten Zustände an der Fermienergie (rote Pfeile in Abb.2.8b)). Dieser Energiegewinn ist proportional zur Amplitude  $b$  der Gitterdeformation entsprechend  $b^2 \ln(b)$  [50]. Da der Energieverlust bzw. der Energieaufwand infolge der Gitterdeformation jedoch nur mit  $b^2$  skaliert, wird deutlich, warum für endliche Werte von  $b$  der defor-

<sup>4</sup>solange Korrelationen hinreichend gering sind

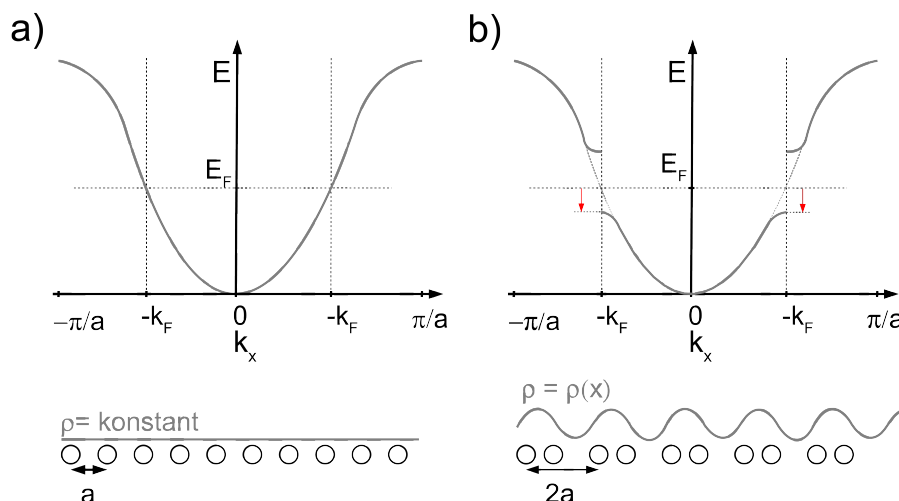


Abbildung 2.8: Dispersion (oben) und atomare Struktur (unten) einer 1D atomaren Kette mit halb gefülltem Band. Der Fermi-Wellenvektor ist bei  $\frac{\pi}{2a}$  zu finden. b) Peierls-Instabilität desselben Systems: eine Verdopplung der Periodizität führt zur Öffnung einer Bandlücke. Gleichzeitig wird die Energie besetzter Zustände nahe der Fermienergie (rote Pfeile) abgesenkt. Das System stellt nun einen Isolator und kein Metall mehr dar. Darüber hinaus ist die Ladungsdichte  $\rho$  nicht mehr konstant, sondern ebenfalls moduliert. Dieses Phänomen wird auch Ladungsdichtewelle genannt.

mierte Zustand energetisch günstiger ist.<sup>5</sup> Einhergehend mit der Deformation des Gitters ist eine periodische Variation der Elektronendichte des Leitungsbandes, die auch Ladungsdichtewelle genannt wird und in Abb.2.8b) als  $\rho(x)$  angedeutet ist. Da mit dem STM die Zustandsdichte nahe der Fermienergie untersucht werden kann, ist es möglich, mit dieser Technik Ladungsdichtewellen direkt zu studieren [52].

Dass Peierls-Instabilitäten weitgehend nur für 1D Systeme relevant sind, kann man sich klar machen, wenn man die Fermifläche eines 1D Systems (der Einfachheit halber werden die Elektronen hier als freies Elektronengas genähert) mit der eines Systems höherer Dimensionalität vergleicht. Im Fall nicht wechselwirkender, eindimensionaler metallischer Ketten liegt in Richtung entlang der Ketten ( $k_x$  Richtung) eine Dispersion vor ( $E(k_x)$ , siehe z. B. Abb.2.8) wohingegen entlang der beiden anderen Richtungen ( $k_y, k_z$ ) das Band dispersionslos ist. Die Fermioberfläche besteht in diesem Fall aus zwei parallelen Ebenen durch die Punkte  $(\pm k_F, 0, 0)$  mit den Normalenvektoren  $(\pm k_F, 0, 0)$ , sodass der Vektor  $q = (2k_F, 0, 0)$  jeden Punkt der linken Fläche mit einem Punkt der rechten Fläche verbindet, siehe Abb.2.9.

Eine solche Situation wird als perfektes Nesting (engl. für Einnistung) der Fermifläche bezeichnet und eine Gitterstörung mit dem Modulationsvektor  $q$  wird eine Verringerung der Energie aller besetzter Zustände nahe der Fermienergie zur Folge haben, sodass eine Peierls-Instabilität energetisch günstiger ist als das ungestörte System. Die Situation ist jedoch anders für höhere Dimensionen. In 2D zum Beispiel, liegt eine Dispersion entlang zweier Raumrichtungen vor, sodass die Fermifläche, wie in Abb.2.9b) dargestellt, einen Zylindermantel beschreibt. Der Modulationsvektor  $q$  verbindet in diesem Fall nur Punkte auf dem Zylindermantel entlang der

<sup>5</sup> Dieses Prinzip kann auf Gitterdeformationen mit beliebiger Periodizität übertragen werden, siehe z. B. [51].

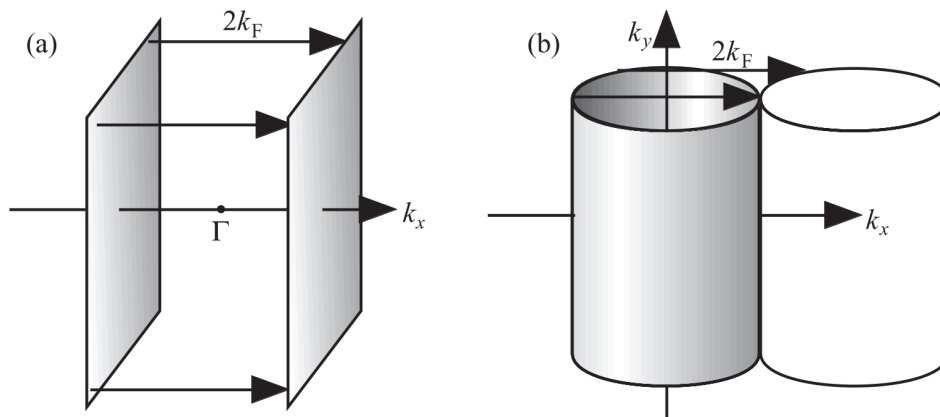


Abbildung 2.9: Fermiflächen-Nesting eines freien Elektronengases in a) einer Dimension und b) zwei Dimensionen. Aus [53].

Linien  $(\pm k_F, k_y, 0)$ . Dementsprechend gewinnen auch nur die Zustände entlang dieser Linien Energie bei einer Gitterstörung mit Modulationsvektor  $q$ . Dieser Energiegewinn ist jedoch in der Regel nicht ausreichend, um den Energieverlust infolge der Verzerrung des Gitters auszugleichen.

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese Modellvorstellung der Peierls-Instabilität den komplexen realen Verhältnissen häufig nicht gerecht wird. Im obigen Modell wurde beispielsweise davon ausgegangen, dass die atomare Kette nur ein elektronisches Band besitzt und zudem keinerlei Wechselwirkung mit benachbarten Ketten oder einem Substrat vorliegt, Voraussetzungen, die in einem realen System häufig nicht erfüllt werden. Zudem konnten Johannes et al. [54] zeigen, dass auch im Fall von vorhandenem Nesting nicht immer auch eine Ladungsdichtewelle auftreten muss. Diese Beispiele unterstreichen, dass die Interpretation periodischer Störungen und eventueller Ladungsdichtewellen in 1D Systemen immer kritisch hinterfragt werden sollte.

#### 2.4.1.2 Das Luttinger-Flüssigkeits-Bild

Interessanterweise stellt die im vorherigen Absatz beschriebene Peierls-Störung in einer Dimension einen Sonderfall dar, für den zumindest eine geringe Kopplung bzw. eine leichte Störung der strikten Eindimensionalität vorhanden sein muss, denn für ein perfekt eindimensionales System versagt die Fermi-Flüssigkeitstheorie. An ihre Stelle tritt in einem solchen Fall die Theorie der Tomonaga-Luttinger Flüssigkeit (TLF) [3]. Diese liefert jedoch für ein 1D Metall ein völlig anderes Bild. Die Vorhersagen dieses Modells beinhalten, dass das Verhalten des Elektronensystems von kollektiven Anregungen bestimmt wird, im Gegensatz zu den ein-Elektron Anregungen im Peierls-Bild. Im Modell der TLF sind Ladung und Spin nicht mehr gemeinsame Eigenschaften eines Elektrons, sondern treten separiert als Spinon und Holon auf, deren kollektive Anregungen Ladungs- bzw. Spin-Dichtewellen beschreiben und sich mit unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten ausbreiten. Darüber hinaus zeichnet sich eine TLF durch einen charakteristischen, einem Potenzgesetz folgenden Verlauf der Zustandsdichte und

durch universelles Skalenverhalten<sup>6</sup> aus. Beide Effekte konnten kürzlich von Blumstein et al. auf dem System Au/Ge(001) beobachtet werden [8]. TLF und Peierls Instabilität schließen sich insofern gegenseitig aus, als das eine Peierls Instabilität die Bildung einer TLF verhindert, da die mit der Peierls-Instabilität einher gehende Bandlücke im Allgemeinen größer ist als die Energieskala, auf der die Prozesse der TLF stattfinden [51].

### 2.4.2 Si(111)-(5x2)-Au

In Abb.2.10a) ist ein STM-Topographiebild der Si(111)-(5x2)-Au (im Folgenden kurz 5x2) Oberfläche dargestellt. Zu erkennen sind helle, kettenartige Strukturen die von oben nach unten verlaufen. Hierbei handelt es sich um Gold-Silizid (AuSi) Ketten. Die punktförmigen, hellen Erhebungen können als Si-Adatome identifiziert werden. Zwischen den AuSi-Ketten befinden sich die weitaus dunkler erscheinenden Ketten aus Silizium mit honigwabenartiger Struktur (engl.: silicon honeycomb, abgekürzt: SiHc). Die Ketten weisen typischerweise Längen von mehreren  $\mu\text{m}$  auf. Senkrecht zu den Ketten beträgt die Periodizität 1.67 nm.

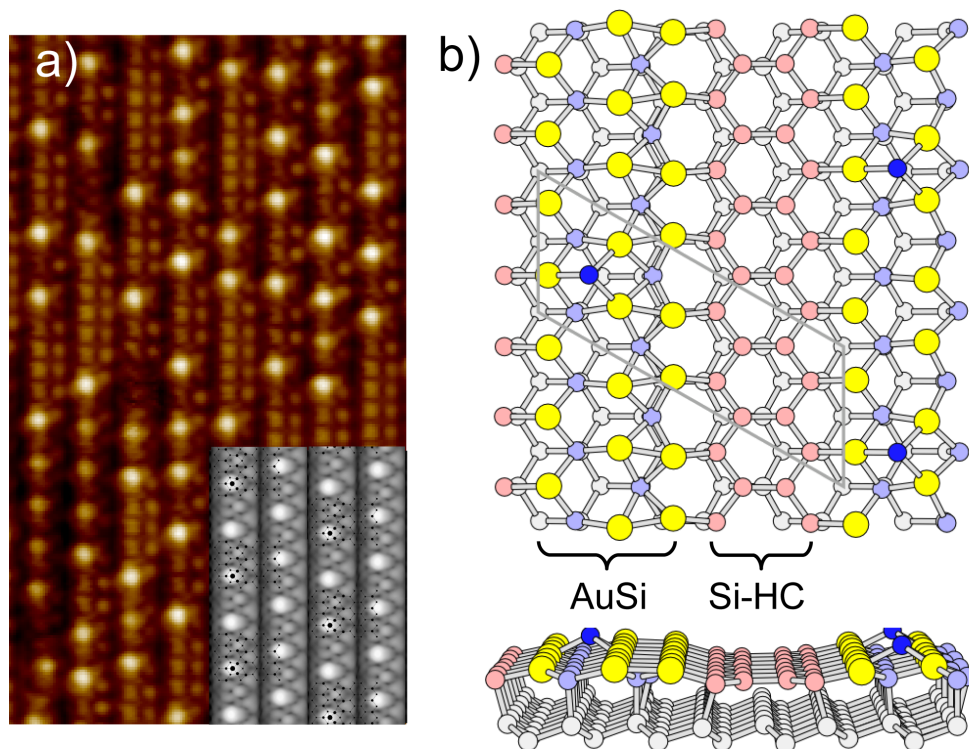


Abbildung 2.10: a) Topographie (15 nm x 26 nm,  $V_{Bias} = 0.8 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ ) der Si(111)-(5x2)-Au Rekonstruktion. AuSi-Ketten erscheinen dabei hell, die dazwischen liegenden SiHc-Ketten dunkel. b) Strukturmodell der 5x2 basierend auf first-principle (engl. für „Grundprinzipien“) Rechnungen zur totalen Energie [7]. Inset von a) Simulierte STM-Topographie, basierend auf dem in b) gezeigten Strukturmodell.

Die Struktur der 5x2 ist schon seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Trotz zahlreicher Bemühungen [55, 56, 57, 58, 59] gelang es vorerst nicht ein Modell der Oberfläche

<sup>6</sup>Dies bedeutet, dass der Verlauf der Zustandsdichte nahe  $E_F$  für unterschiedliche Temperaturen identisch ist, wenn man die Energieskala auf die Temperatur renormalisiert wird.



aufzustellen, das mit den experimentellen Beobachtungen, die mittels STM oder winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl.: „angle resolved photoelectron spectroscopy“, kurz: ARPES) gewonnen wurden, kompatibel war. Erst vor wenigen Jahren wurde von Erwin et al. ein Strukturmodell entwickelt, das konsistent mit den Experimenten ist [60]. Konsens bezüglich der Struktur herrscht jedoch auch heute noch nicht, denn ein im Anschluss vorgeschlagenes Modell von Abukawa [61] scheint ebenfalls mit STM-Untersuchungen konsistent zu sein, unterscheidet sich jedoch deutlich von dem von Erwin Vorgestelltem. Da eine anschließende Studie von Hogan et al. [62] das von Abukawa vorgeschlagene Modell jedoch äußerst unwahrscheinlich erscheinen lässt, wird im Folgenden die Struktur der  $5 \times 2$  entsprechend des Modells von Erwin et al. präsentiert, siehe Abb.2.10b). Gelbe Kreise entsprechen dabei Au-Atomen, alle anderen repräsentieren Si-Atome. Für die in rot dargestellte SiHc ist die honigwabentartige Anordnung der Si-Atome gut zu erkennen. Basierend auf diesem Strukturmodell können STM-Topographiebilder simuliert werden, die in guter Übereinstimmung mit gemessenen Daten sind (Inset von Abb.2.10a)).

Bezüglich der elektronischen Eigenschaften konnte über ARPES Messungen gezeigt werden, dass das System eindimensionale Charakteristika aufweist, wie beispielsweise eine Fermi-Oberfläche, die aus vertikalen Linien besteht [63]. Darüber hinaus belegen STM- und STS-Messungen, dass AuSi-Kettensegmente ohne Si-Adatome metallischen Charakter besitzen, wohingegen solche mit lokaler  $5 \times 4$ -Anordnung der Adatome halbleitende Eigenschaften zeigen [64]. Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Adatome [65] belegt, dass durch die einzelnen Si-Adatome selbst Kettensegmente unterschiedlicher Dotierung definiert werden. In Abhängigkeit von der Länge des von jeweils zwei Si-Atomen begrenzten Kettensegmentes ändert sich dabei die Dotierung, was eine rigide Verschiebung der elektronischen Struktur zur Folge hat.

#### 2.4.2.1 Präparation

Die Präparation der  $5 \times 2$  beginnt mit dem Ausgasen des Si(111) Substrates bei  $650^\circ\text{C}$  für ca. eine Stunde, um Wassermoleküle und andere, leicht gebundene Adsorbate zu desorbieren. Temperaturen wurden dabei über ein Pyrometer (Emissionskoeffizient 0.4) bestimmt. Diesem Schritt schließen sich zwei bis drei „Flash“-Zyklen an, bei denen das Substrat schnell und nur für wenige Sekunden auf  $1250^\circ\text{C}$  erwärmt wird, sodass Oxide von der Oberfläche desorbieren. Nach Abschluss der Prozedur liegt eine saubere Si(111)- $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion der Oberfläche vor [66]. Um eine partielle Bedeckung des Substrates mit  $5 \times 2$  zu erzielen, wurden im Anschluss weniger als 0.6 Monolagen (ML) Gold aus einem Elektronenstrahlverdampfer (Typ: EVM-3, Hersteller: Focus \Omicron) bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  auf die Oberfläche aufgebracht. Die Größe der entstehenden rekonstruierten Bereiche kann dabei über die Temperatur des darauffolgenden Heizprozesses gesteuert werden. Hier wurden  $850^\circ\text{C}$  verwendet, was zur Ausbildung von definierten, mehrere hundert nm großen  $5 \times 2$ -Domänen führte.



### 2.4.3 Si(553)-Au

In einer systematischen Studie von Crain et al. konnte gezeigt werden, dass auch auf *vizinalen* (lat. für „benachbarten“) Si-Oberflächen nach Bedampfung mit Gold im Submonolagenbereich quasi 1D Ketten gefunden werden können [67]. Zu dieser Gruppe zählt auch die Si(553) Oberfläche, bei der die Flächennormale gegenüber der [111] Richtung um  $12.5^\circ$  in Richtung der  $[11\bar{2}]$  Richtung geneigt ist, und die nach Bedampfung mit  $\approx 0.5$  ML Au geordnete, atomare Ketten ausbildet [6]. ARPES Messungen an dieser Oberfläche zeigten eine Bandstruktur bestehend aus zwei nahezu halb gefüllten Bänderdoublets ( $S_1$  und  $S_2$ ; Füllgrad 0.51 bzw. 0.56) und einem weiteren Band mit geringerer Füllung ( $S_3$ , Füllgrad 0.27) [68]. Speziell die halb gefüllten Bänder sind dabei von Interesse, da diese im Fall von starken Elektronen-Elektronen Korrelationen ein Mott-Hubbart Gap aufzeigen könnten, sodass ein Metall-zu-Isolator Übergang trotz teilgefüllter Bänder möglich ist.<sup>7</sup> In derselben Studie konnte über Vermessung der Fermi-Oberfläche zudem nachgewiesen werden, dass das System substantielle Interkettenkopplung aufzeigt.

Als Ursache der halb gefüllten Bänderdoublets  $S_1$  und  $S_2$  konnte in einer späteren, hochauflösenden ARPES Studie Spinaufspaltung infolge der Spin-Bahn Wechselwirkung (Rashba Effekt<sup>8</sup>) identifiziert werden [70].

Ähnlich wie bei der 5x2 ist die atomare Struktur der Si(553)-Au Oberfläche Gegenstand aktueller Forschung [71, 72, 73]. Besonders interessant ist dabei das Modell von Erwin et al. [73], da dessen Vorhersagen einen antiferromagnetischen Grundzustand an der Stufenkante beinhalten. Diese Situation ist in Abb.2.11 dargestellt: gelbe Kugeln repräsentieren Au-, alle anderen Si-Atome. An den blau und rot markierten Si-Atomen an der Stufenkante sind jeweils entgegengesetzt orientierte magnetische Momente mit einem Betrag von  $1\mu_B$  und Orientierung senkrecht zur Oberfläche (engl.: „out-of plane“) lokalisiert (rote und blaue Pfeile). Diese resultieren aus der vollständigen Polarisierung der freien Bindungen des betreffenden Si-Atoms. Jede Terrasse beinhaltet somit eine Au-Doppelreihe und eine Graphit-artige Si-Honigwabenstruktur an der Stufenkante (grün in Abb.2.11).

Die Vorhersagen dieses Modells bezüglich der elektronischen Struktur sind dabei kompatibel zu den Beobachtungen mehrerer Experimente. So konnte mit Hilfe von ein- und zwei-Photonen Photoemissions-Messungen die Spinpolarisation der Bandstruktur entsprechend des Modells von Erwin et al. sowohl unterhalb als auch oberhalb der Fermienergie bestätigt werden [74]. Darüber hinaus unterstützen orts aufgelöste STM- und STS-Messungen die im Modell vorhergesagte Existenz eines unbesetzten Zustandes oberhalb jedes dritten Si-Stufenkantenatoms ca. 0.5 eV über der Fermienergie [9].

Zudem zeigt das Modell von Erwin Konsistenz mit den experimentellen Beobachtungen einer 1x3-Periodizität an den Stufenkanten und einer 1x2-Periodizität entlang der Goldketten in STM-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (45 K) [75, 76]. Zu berücksichtigen ist dabei, dass in diesen Experimenten die Spin-gemittelte Topographie abgebildet wurde, sodass eine

<sup>7</sup>Im Rahmen des Hubbard-Modells wird über das normale Bändermodell hinaus noch explizit die Elektron-Elektron Wechselwirkung berücksichtigt, speziell der Beitrag der Coulomb-Abstoßung von Elektronen im selben Orbital ist dabei für den Metall-Isolator Übergang relevant.

<sup>8</sup>Dabei handelt es sich um einen kombinierten Effekt aus atomarer Spin-Bahn Kopplung und Bruch der Inversionssymmetrie infolge der reduzierten Dimension des Systems, siehe auch [69]

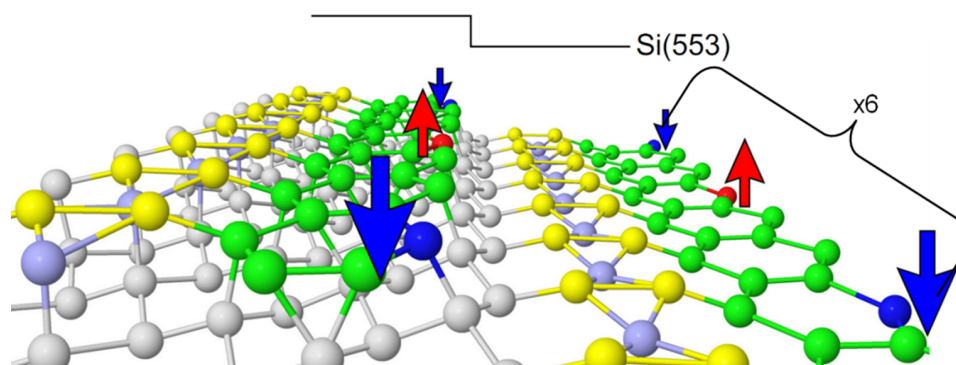


Abbildung 2.11: Modell der Si(553)-Au-Oberfläche, welches eine antiferromagnetische Ordnung entlang der Stufenkanten vorhersagt. Gelbe Kugeln repräsentieren Au-, alle anderen Si-Atome. Rot und blau markierte Si-Atome an der Stufenkante tragen jeweils entgegengesetzt orientierte magnetische Momente (rote und blaue Pfeile) von einem Bohrschen Magneton. Die resultierende Einheitszelle hat 1x6-Periodizität. Aus [73].

mögliche 1x6-Periodizität entlang der Stufenkanten (siehe Abb.2.11) als 1x3 gemessen werden würde.

Die Beobachtung von verdoppelter bzw. verdreifachter Periodizität gegenüber der 1x1 Periodizität bei Raumtemperatur führte dazu, dass das Erscheinungsbild von Stufenkante und Au-Kette bei tiefen Temperaturen mit Ladungsdichtewellen assoziiert wurde [77, 76, 78]. Allerdings gibt es einige Hinweise, die dieser Interpretation widersprechen. So sind die gemessenen Bandfüllungen von  $S_1 = 0.51$ ,  $S_2 = 0.53$  und  $S_3 = 0.27$  nicht in guter Übereinstimmung mit Nesting-Bedingungen, die nötig wären für die Ausbildung von kommensurablen Ladungsdichtewellen. Tatsächlich sollte eine  $n$ -fache Periodizität ( $n \in \mathbb{Z}_+$ ) mit einer Bandfüllung von  $1/n$  verknüpft sein [51]. Weiterhin konnte in einer erst kürzlich veröffentlichten STM Untersuchung bei 78 K gezeigt werden, dass die 1x3-Periodizität an der Stufenkante für Spannungen nahe 0 V in eine 1x1-Periodizität übergeht und das darüber hinaus die lokale Zustandsdichte oberhalb der Au-Ketten nahe der Fermienergie von Null verschieden ist. Beide Aussagen sind mit einer Interpretation der 1x2-Periodizität der Au Kette und der 1x3-Periodizität der Stufenkante als Peierls Instabilität nicht kompatibel [79].

### 2.4.3.1 Präparation

Die Reinigung des Si(553)-Wafers ( $0.01 - 0.03 \Omega \text{ cm}$ , p-dotiert) und die anschließende Bedampfung mit 0.6 ML Gold erfolgte analog zur Präparation der Si(111)-(5x2)-Au (siehe Kap.2.4.2.1). Im Gegensatz zur 5x2 beträgt die optimale Bedampfungsmenge für Si(553)-Au jedoch nicht 0.6 ML, sondern 0.5 ML [6]. Überschüssiges Gold musste daher in einem anschließenden, ca. 5-10 sekundigen Heizprozess bei  $1060^\circ\text{C}$  wieder desorbiert werden. Dieses Vorgehen erfordert nur minimalen Mehraufwand, liefert aber im Gegensatz zur sofortigen Bedampfung mit 0.5 ML Au eine geringere Defektdichte.

## 2.5 Co-Inseln auf Cu(111)

Die Eigenschaften von nm großen, metallischen Inseln auf ebenfalls metallischen Oberflächen sind Gegenstand aktueller Forschung, da die gewonnen Erkenntnisse potentiell relevant sind für eine Vielzahl von anwendungsnahen Gebieten wie z. B. der Datenspeicherung, Katalyse oder Optoelektronik [13]. Aber auch für die Grundlagenforschung sind diese Systeme äußerst reizvoll. So konnten beispielsweise räumliche Quanten-Confinement (deutsch: „Quanten-Beschränkungs-“) Effekte von sonst parallel zur Oberfläche frei beweglichen Bildladungszuständen bzw. Feldemissionsresonanzen über metallischen Partikeln auf einer Goldoberfläche beobachtet werden [80].

Ein prominentes Beispiel aus dieser Klasse von Systemen stellen Co-Inseln auf Cu(111) dar. Neben den interessanten elektronischen Eigenschaften, die u. a. von der Inselgröße und -orientierung abhängen, zeichnet sich das System auch durch strukturelle Besonderheiten aus, welche z. B. in zwei diskreten Ausrichtung der Co-Inseln resultieren. Darüber hinaus sind auch die magnetischen Eigenschaften des Systems im Fokus mehrerer Untersuchungen. So konnte beispielsweise mittels orts- und spinaufgelöster Messungen eine starke, senkrecht zur Oberfläche orientierte Magnetisierung einzelner Co-Inseln nachgewiesen werden. Im Folgenden soll kurz das System vorgestellt und auf einige der strukturellen und elektronischen Besonderheiten genauer eingegangen werden.

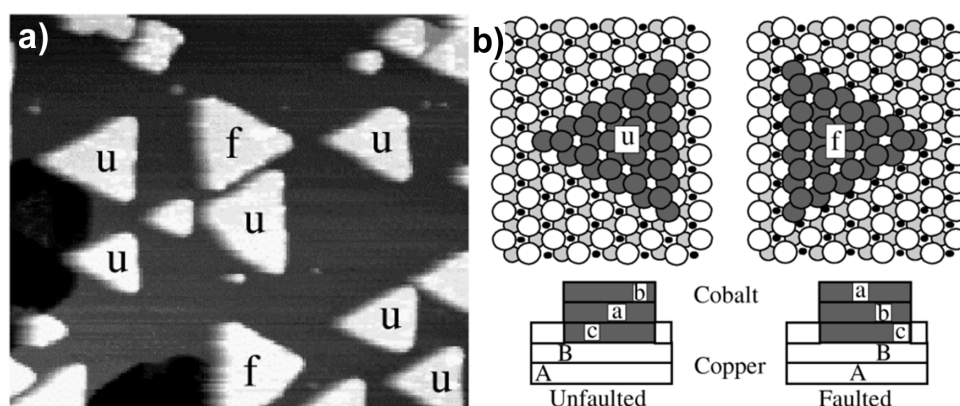


Abbildung 2.12: a) STM-Topographie-Bild des Systems Co/Cu(111) (150 nm x 150nm). Zwei Arten von Inseln sind zu erkennen: *faulted* („f“) und *unfaulted* („u“). b) Modell der Inseltypen: Für beide gilt, dass die unterste ML der Inseln im Substrat eingebettet ist. *Unfaulted* Inseln folgen jedoch der fcc Stapelreihenfolge des Substrates, wohingegen *faulted* Inseln dies nicht tun, sodass der Übergang „c“ → „b“ einen Stapelfehler darstellt. Aus [81].

Wird die Cu(111) Oberfläche im Submonolagenbereich mit Co bedeckt, induziert dies das Wachstum von dreieckigen Co-Inseln, die eine Höhe von 2 ML gegenüber dem Substrat aufweisen [82]. Interessanterweise scheinen die Co-Inseln tatsächlich jedoch 3 ML dick zu sein, wobei die unterste Lage in das Cu-Substrat eingesunken ist [83]. Die Inseln weisen dabei zwei diskrete Orientierungen auf, die darauf zurück zu führen sind, dass sie entweder der fcc Stapelreihenfolge des Substrates folgen (sog. *unfaulted*) oder einen Stapelfehler aufweisen (sog. *faulted*). Diese Situation ist in Abb.2.12 dargestellt. Die normale Stapelreihenfolge des fcc Cu-

Substrates „A-B-C-A...“ wird bei den *unfaulted* Co-Inseln fortgesetzt → „A-B-c-a-b“ (kleine Buchstaben repräsentieren Co-, große Cu-Lagen), wohingegen sie bei den *faulted* Inseln unterbrochen ist, da sich an Lagen vom Typ „c“ Lagen vom Typ „b“ anschließen (Abb.2.12b)).

Neben dieser außergewöhnlichen Morphologie weisen die Co-Inseln auch einige elektronische Besonderheiten auf. So konnten Diekhöner et al. zeigen, dass ein weitgehend unbesetzter, freie-Elektronen-artiger Zustand mit *sp*-Charakter Friedeloszillationen auf den Inseln ausbildet, mit deren Hilfe die (parabolische) Dispersion des Zustandes vermessen werden kann [84]. Zudem zeigten dieselben Autoren, dass die elektronische Struktur unterhalb der Fermienergie einen markanten Peak bei  $\approx -0.3$  eV aufweist, welcher als spinpolarisierter Oberflächenzustand mit  $d_{z^2}$ -artigem Charakter identifiziert wurde. In einer späteren Studie konnte nachgewiesen werden, dass speziell dieser Zustand für die beiden Inseltypen (*faulted* bzw. *unfaulted*) in  $dI/dV$ -Messungen an leicht unterschiedlichen Positionen beobachtet werden kann [85]. Darüber hinaus konnte in derselben Arbeit gezeigt werden, dass zusätzlich die magnetischen Eigenschaften der Inseln mittels spinpolarisierter Spektroskopie anhand dieses *d*-artigen Zustandes ermittelt werden können, sodass sich je nach Magnetisierung und Stapelreihenfolge insgesamt vier mögliche Spektren ergeben (siehe Abb.2.13).

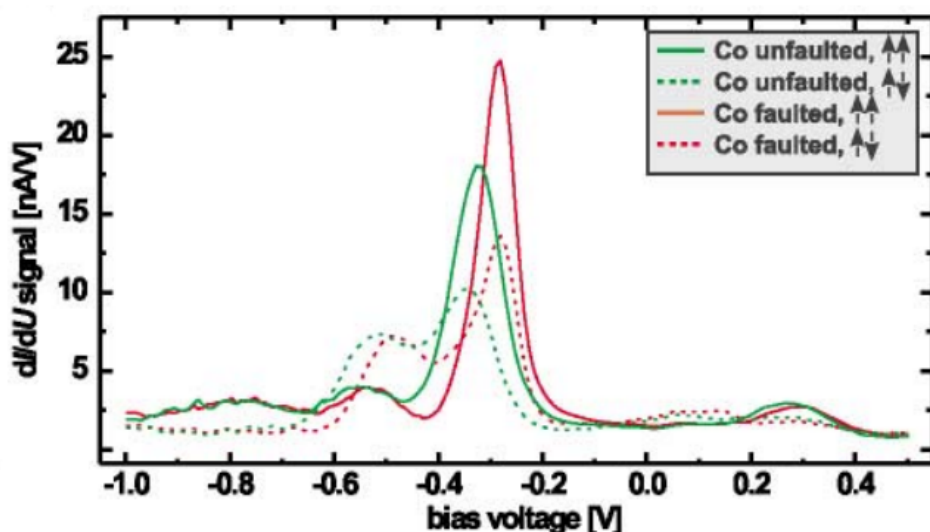


Abbildung 2.13: Gemittelte, spinaufgelöste Spektren von Co-Inseln unterschiedlicher Stapelreihenfolge (rot und grün) und unterschiedlicher relativer Orientierung von Spitzenmagnetisierung und Inselmagnetisierung (gestrichelte und durchgezogene Linien). Aus [85].

Bei der Analyse der magnetischen Eigenschaften über gemittelte Spektren muss allerdings berücksichtigt werden, dass die starke Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche nicht uniform über der gesamten Insel ist. Speziell am Rand ist ein zusätzlicher, spinpolarisierter Zustand zu finden, der relativ zum Rest der Insel sogar entgegengesetzte Polarisation aufweist [86]. In einer späteren Studie konnten derartige Änderungen der Spinpolarisation auf Unterschiede zwischen der räumlich modulierten LDOS von majoritäts-Spins und der unmodulierten LDOS der minoritäts-Spins zurückgeführt werden [11].

Neben diesen Studien nahe der Fermienergie wurde auch die elektronische Struktur bei deutlich

höheren, positiven Energien untersucht. So konnten Lin et al. über Verschiebungen von Feldemissionsresonanzen (siehe dazu auch Kap.2.3 und 3) Hinweise auf Austrittsenergieunterschiede von ca. 0.1 eV zwischen Co-Inseln unterschiedlicher Stapelreihenfolge finden [87].

### 2.5.0.2 Präparation

Um die Oberfläche des Cu(111)-Einkristalls zu reinigen, wurde dieser zuerst mit  $\text{Ar}^+$  Ionen bei 800 V für ca. 20min gesputtert und anschließend auf ca. 600°C erhitzt. Dieser Zyklus wurde bei jeder Präparation mehrfach wiederholt, um eine saubere und gut definierte Oberfläche zu erhalten [86]. Im Anschluss wurden ca. 0.6 ML Co mit einer Rate von 0.1 ML/min bei Raumtemperatur (Kammerdruck  $< 1 \cdot 10^{-10}$  mbar) auf die Oberfläche aufgedampft, was zur Ausbildung von dreieckigen Co-Inseln mit einer Höhe von 2 ML gegenüber dem Cu-Substrat führte. Der Transfer in das STM erfolgte nach der Präparation binnen ca. 5-10 min. Während erster Messungen bei 78 K zeigten die Co-Inseln jedoch weder den typischen *d*-Peak bei ca. -0.3 V in STS-Messungen, noch die bekannten Friedel-Oszillationen bei positiven Spannungen (siehe Kap.2.5) in  $dI/dV$ -Karten. Beide Effekte konnten auf eine Wasserstoffkontamination der Probenoberfläche zurück geführt werden (siehe auch [20]). Anschließende Experimente wurde daher bei 7 K durchgeführt, sodass die vakuumseitige Kryostatoberfläche als Kryo-Pumpe/Falle fungierte und so der Wasserstoffanteil des Restgases soweit reduziert werden konnte, dass keine nennenswerte Adsorption auf der Probe mehr beobachtbar war.

## 2.6 Spitzenpräparation

### 2.6.1 W-Spitzen

Für die Präparation von Wolfram-Spitzen wurde 0.1mm dicker polykristalliner W-Draht in 0.5 molarer NaOH-Lösung elektrochemisch geätzt [88]. Die Ätzrate ist dabei im Bereich direkt unterhalb der Elektrolytoberfläche erhöht, da das während der Reaktion gebildete Wolframat absinkt und dabei eine dichte, viskose Schicht um das untere Drahtende ausbildet und so das Ätzen dort unterbindet [89]. Dementsprechend kommt es zur Ausbildung einer Abschnürung des Drahtes nahe der Elektrolytoberfläche, welche irgendwann die Gewichtskraft des Drahtes nicht mehr kompensieren kann, sodass dieser reißt. Die zugehörige Elektronik detektierte dabei die plötzliche Änderung des Stromflusses durch die Zelle im Moment des Abreißens und sorgte für ein Abstellen der Spannung (und damit des Ätzprozesses) um ein ungewolltes Abstumpfen der so entstandenen Spitze an der Bruchstelle zu verhindern.

In der Vakuumanlage werden im Anschluss durch Elektronenstoßheizung Oxide von der Oberfläche der Spitze entfernt. Da durch diesen Prozess die Spitze am Apex leicht anschmilzt, wird sie in einem zweiten Schritt mit  $\text{Ar}^+$  Ionen bombardiert. Dieser auch „selbst-Sputtern“ [90] genannte Prozess resultiert in einer Materialabtragung nahe des Apex der Spitze, wodurch der Krümmungsradius selbiger wieder reduziert werden kann.

Eine genauere Analyse des Sputterprozesses (unter Verwendung von Neon als Sputtergas) wurde von Schiller et al. [91] durchgeführt. Die Autoren fanden, dass die Materialabtragung ver-

stärkt kurz hinter dem Apex der Spitze stattfindet. Dies hat zur Folge, dass sich eine Abschnürung im vorderen Bereich der Spitze ausbildet, welche immer dünner wird, bis der vordere Teil der Spitze abbricht. Dieser auch „Schiller-decapitation“ (deutsch: Schiller-Enthauptung) genannte Vorgang beschränkt den minimal erreichbaren Spitzenradius auf wenige nm.

### 2.6.2 Spinsensitive Cr-Spitzen

Für die spinpolarisierten STM- und STS-Messungen wurden Spitzen aus polykristallinen Chrom Stäben (Firma „HMW-Hauner“, Querschnittsfläche  $\approx 0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) hergestellt. Als Elektrolyt für den Ätzprozess kam 1 molare Salzsäure zum Einsatz. Das untere Ende des Drahtes wurde dabei auf einer Länge von ca. 1 mm mit Kleber auf Cyanacrylat-Basis bedeckt und im Anschluss ca. 2 mm weit in die Elektrolytlösung hinein getaucht. Die Ummantlung begrenzt dabei den geätzten Bereich, sodass der Draht an der durch das Ätzen entstehenden Abschnürung aufgrund der Gewichtskraft des vom Kleber ummantelten Endes auch tatsächlich reißt [92]; <sup>9</sup>. Der Ätzprozess selbst verlief dabei in zwei Stufen. Im ersten Schritt wurde die Spitze bei einer Gleichspannung von 10 V für ca. 15 min vorgeätzt. Nach Entfernung der durch das Ätzen entstandenen gelblichen Ablagerungen mit destilliertem Wasser folgte das Feinätzen bei 5 V bis zum über die Elektronik detektierten Abriss des unteren Drahtendes. Die so präparierten Spitzen wurden nochmals mit destilliertem Wasser abgespült und im mit Isopropanol gefüllten Ultraschallbad gereinigt (siehe auch [93]). Die anschließende *in-vacuo* Präparation erfolgte dann analog zu den W-Spitzen. Die Magnetisierungsrichtung konnte über Konditionierung der Cr-Spitze im STM mittels Spannungspulsen von bis zu 10 V eingestellt werden [94].

## 2.7 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden in einer kommerziellen Ultrahochvakuum- (UHV) Anlage der Firma Omicron durchgeführt (siehe Abb.2.14). Die Anlage ist in zwei Komponenten unterteilt: die Präparationskammer, welche über eine Sputterkanone, einen dreifach-Elektronenstrahlverdampfer, mehrere Aufbauten zur Probenheizung (Elektronenstoßheizung, Widerstandsheizer, Direktstromheizer), die Spitzenpräparationsstation und ein LEED (engl. für low energy electron diffraction; deutsch: Beugung niederenergetischer Elektronen) System verfügt, und die Analysekommer die das an einen Badkryostaten gekoppelte niedrigtemperatur (engl.: low temperature, kurz: LT) STM beinhaltet. Als Kühlmittel kamen flüssiges Helium (7 K Messtemperatur) und flüssiger Stickstoff (78 K Messtemperatur) zum Einsatz. Durch dosiertes Anpumpen des mit Stickstoff gefüllten Kryostaten konnten darüber hinaus Temperaturen im Bereich von 50-78 K realisiert werden. Der Kryostat ist zudem von einem mit flüssigem Stickstoff befüllbaren Tank bzw. an diesen gekoppelte Wärmeschilde umgeben, um die Einkopplung von Wärmestrahlung aus der Umgebung zu minimieren. Der Basisdruck in beiden Kammern lag im Bereich  $\leq 10^{-10} \text{ mBar}$ .

<sup>9</sup>Ohne diese Ummantlung wurde der Draht auf der gesamten eingetauchten Länge nur dünner und riss nicht.



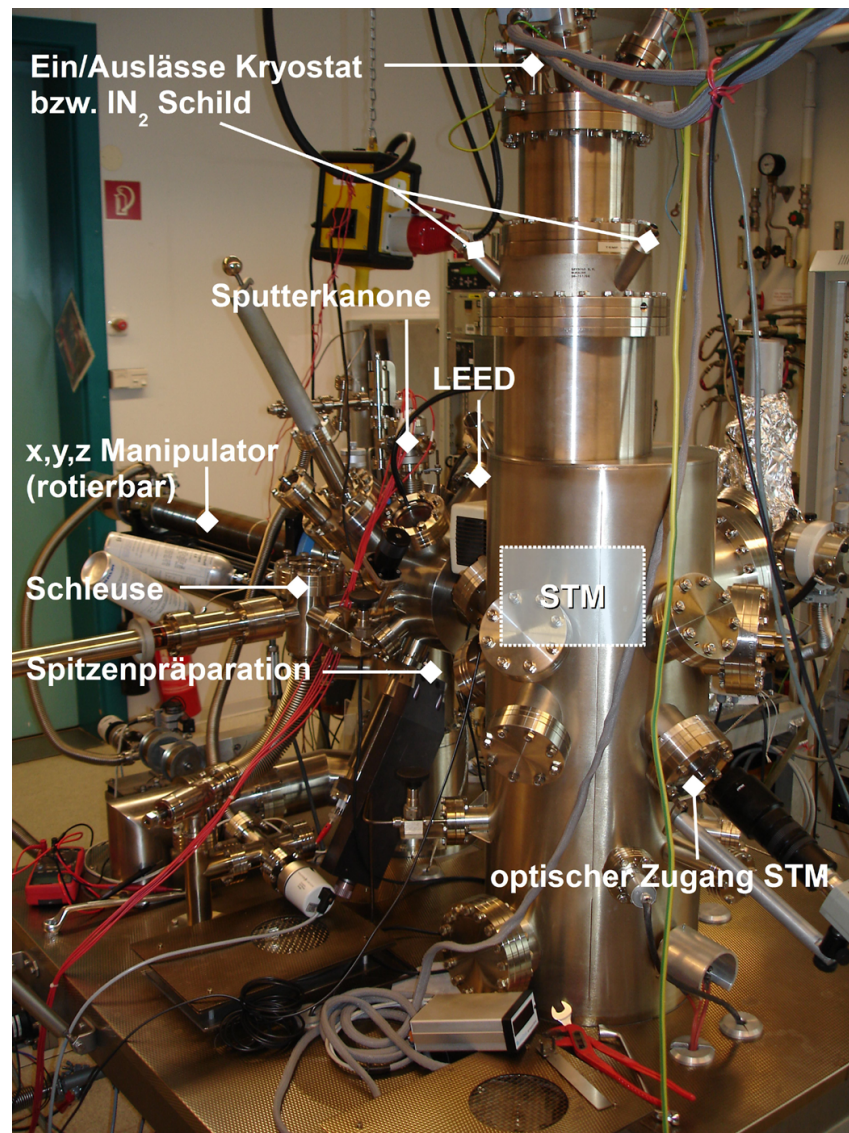


Abbildung 2.14: Foto des UHV-Systems. Zusätzlich zu den sichtbaren Elementen befinden sich auf der Rückseite der Anlage noch Elektronenstrahlverdampfer, ein Quadrupol-Restgasanalysator und optische Zugänge zur Überwachung der Probenpräparation. Das STM selbst befindet sich an der durch den weißen Kasten angedeuteten Position im Inneren der Analysechamber.





### 3 Lokales Oberflächenpotential auf Si(111)-(5x2)-Au

In diesem Kapitel soll die elektronische Struktur von Si(111)-(5x2)-Au (kurz: 5x2) mittels Rastertunnelspektroskopie für Spannungen  $> 4$  V untersucht werden. In Kap.2.4.2 wurde bereits auf den interessanten eindimensionalen Charakter der Oberfläche hingewiesen. Veröffentlichte Arbeiten zu dieser Oberfläche haben ihren Fokus jedoch fast ausschließlich auf der Untersuchung der elektronischen Struktur nahe der Fermienergie, unberücksichtigt geblieben sind bis jetzt die Eigenschaften der unbesetzten Zustandsdichte nahe oder sogar oberhalb der Vakuumenergie.

Eng verknüpft mit den elektronischen Eigenschaften in diesem Energiebereich ist das lokale Oberflächenpotential (kurz: LOP, siehe auch Kap.2.2). In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das LOP z. B. bei der Rashba Spin-Bahn Aufspaltung [95] oder auch bei dem katalytischen Verhalten von Oberflächen [96] eine entscheidende Rolle spielt.

Darüber hinaus liefert das LOP Beiträge zu einer fundamentalen Eigenschaft einer Oberfläche: der lokalen<sup>1</sup> Austrittsarbeit (LAA). Basierend auf einer eigenen, bereits veröffentlichten Arbeit [97, P3]<sup>2</sup> wird in diesem Kapitel dargelegt, wie mittels Feldemissionsresonanzen (FER, siehe Kap.2.3) das LOP der Si(111)-(5x2)-Au Oberfläche untersucht werden kann.

Das Kapitel beginnt mit einem Vergleich räumlich gemittelter FER-Spektren von Si(111)-(7x7) (kurz: 7x7) und 5x2. Anschließend, orts aufgelöste Untersuchungen des LOP auf 5x2 offenbaren Modulationen des Potentials auf einer Länge von wenigen Ångström. Es wird gezeigt, dass bei solchen Periodenlängen, die vergleichbar sind zum Spitzen-Proben-Abstand, die typische Komposition eines Oberflächenpotentialmodells modifiziert werden muss. Abschließend wird ein Mechanismus vorgestellt, der die beobachtete, asymmetrische Unterdrückung von FER-Peaks erklärt.

#### 3.1 Vergleich zu Si(111)-(7x7)

Im Folgenden werden STS-Messungen im Energiebereich bis 10 eV über  $E_{Fermi}$  von 7x7 und 5x2 miteinander verglichen. In Abb.3.1a) ist ein Topographie-Bild der 7x7 Oberflächen zusammen mit einer typischen 5x2-Domäne dargestellt. Dazugehörige, gemittelte  $dI/dV$  Spektren von 7x7 und 5x2 sind in Abb.3.1c) und d) zu finden.

Gut zu erkennen sind die FER, die als Oszillationen für Spannungen  $> 4$  V auftreten. Auf 7x7 beginnen diese bereits bei ca. 4-5 V, auf 5x2 hingegen erst bei ca. 5-6 V. Ein solcher Unterschied

<sup>1</sup>Da reale Oberflächen in Richtung parallel zur Oberfläche nie perfekt homogen sind, können durch z. B. laterale Modulationen der Ladungsdichte und damit des Oberflächendipols *lokale* Unterschiede der Austrittsarbeit bzw. des Oberflächenpotentials entstehen (siehe auch Abb.2.6) und [96].)

<sup>2</sup>Um die Zuordnung zu erleichtern, sind eigene Publikationen nochmals mit „P“ gekennzeichnet.

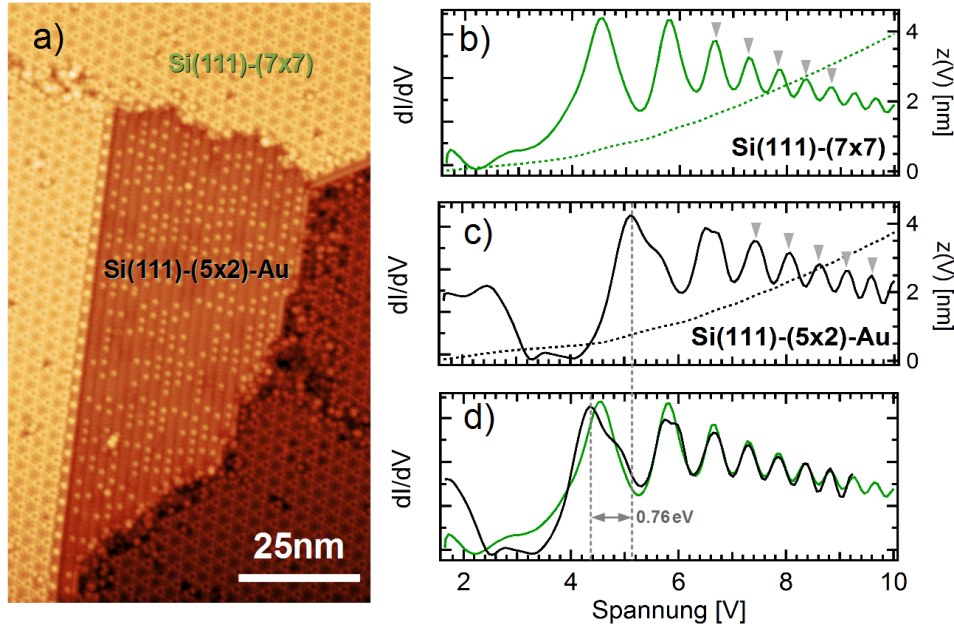


Abbildung 3.1: a) STM Aufnahme einer Si(111) Oberfläche, die aus 7x7 Bereichen und einer 5x2-Domäne besteht. b) & c) Gemittelte  $dI/dV$ -Spektren (durchgezogene Linie) und Spitzen-Proben-Abstandsmessungen ( $z(V)$ , gestrichelt) auf 7x7 und bzw. 5x2. d) Eine Verschiebung des gesamten 5x2-Spektrums um 0.76 eV erlaubt es, die Peaks von 5x2 und 7x7 zur Deckung zu bringen. Dieser konstante Versatz der Spektren deutet auf einen Austrittsunterschied zwischen beiden Probenbereichen hin (Erklärung siehe Text). Aus [97, P3].

im Einsetzen der FER deutet bereits auf Unterschiede in der LAA hin [98, 99]. Darüber hinaus zeigt sich, wie in Abb.3.1d) dargestellt, dass beide Spektren tatsächlich durch eine einfache Verschiebung von  $\Delta E = -0.76 \text{ eV}$  gut in Übereinstimmung gebracht werden können. Kleinere Abweichungen für die erste FER sind auf eine Feinstruktur selbiger auf 5x2 zurückzuführen, welche in Kap.3.3 genauer untersucht wird. Der Fakt, dass sich beide Spektren im wesentlichen durch eine Energieverschiebung von  $\Delta E$  unterscheiden, ist in der Tat nur durch einen Unterschied von  $\Delta E$  in der LAA beider Strukturen zu erklären.

Um dies zu erläutern und zu verifizieren, kann ein einfaches 1D-Modell herangezogen werden: für die höheren FER wird das Potential zwischen Spitze und Probe als linear ansteigend mit dem Spitzen-Proben-Abstand genähert. In Abb.3.2 ist diese Situation illustriert. In diesem vereinfachten Energieniveau-Modell sind rechts die Spitze und links die Probe dargestellt.  $\phi_S$ , und  $E_{F,S}$  sowie  $\phi_P$  und  $E_{F,P}$  repräsentieren dabei die Austrittsarbeiten und Fermienergien von Spitze und Probe,  $E_{vac}$  die Vakuumenergie und  $V_{bias}$  die Tunnelspannung. Für die höheren FER können Bildladungskräfte vernachlässigt werden [100], sodass sich zwischen Spitze und Probe der dargestellte, dreieckförmige Potentialverlauf ergibt.

Im Fall einer höheren Austrittsarbeit  $\phi'_P$  erscheint die z. B. dritte FER nicht mehr bei derselben Spannung wie bei  $\phi_P$ . Um diese FER abzubilden, muss daher die Spannung ebenfalls erhöht werden ( $V_{Bias} \rightarrow V'_{Bias}$ ). Dies hat zur Folge, dass der resultierende Potentialverlauf im Vakuum-Gap zwar denselben Anstieg zeigt wie für  $\phi_P$ , jedoch nach oben versetzt ist (blau

gestrichelte Linie in Abb.3.2). Der vertikale Versatz entspricht dabei genau der Differenz der Austrittsarbeiten  $\phi'_P - \phi_P$ . Diese Argumentation ist natürlich auch für alle anderen FER gültig, sodass klar wird, dass eine Austrittsarbeitsänderung einen konstanten Versatz des gesamten FER-Spektrums (siehe Abb.3.1d)) zur Folge haben muss.

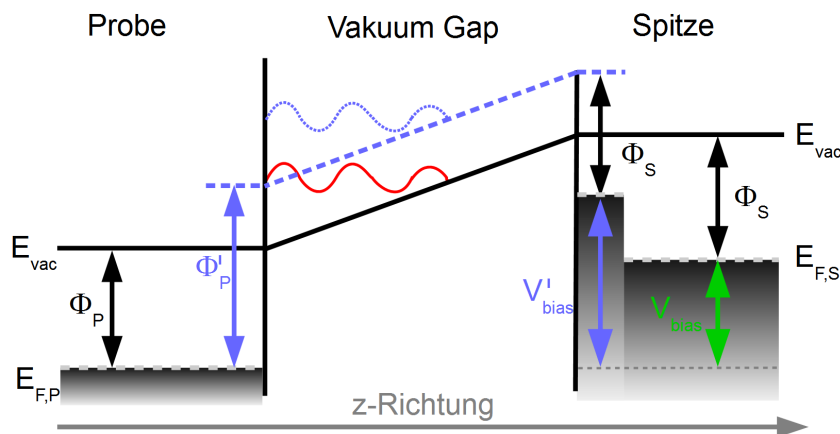


Abbildung 3.2: Modell eines einfachen Dreieck-Potentials zwischen STM Spitze und Probe bei angelegter Tunnelspannung ( $V_{bias}$ ).  $E_{vac}$ ,  $E_F$  und  $\phi$  entsprechen der Vakuumenergie, der Fermienergie und der Austrittsarbeit. Beispielfhaft ist für  $n = 3$  eine stehende Elektronenwelle in der Potentialmulde skizziert (rote Kurve). Liegt eine höhere Austrittsarbeit der Probe ( $\phi'_P$ ) vor, so muss die Spannung erhöht werden ( $V'_{bias}$ ) um die gleiche Elektronenwelle zu erhalten. In blau ist der Potentialverlauf für dieselbe FER, jedoch bei einer höheren Austrittsarbeit der Probe  $\phi'_P$  dargestellt.

Auf Basis dieses einfachen Modells kann die Energielage der höheren FER berechnet werden über [100]:

$$V_n = \phi + \left( \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left( \frac{e^2 F^2 \hbar^2}{m_e} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left( n - \frac{1}{4} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $F$  das externe Feld,  $n$  die fortlaufende FER Nummer und  $\phi$  die LAA. Das Resultat eines Fits der experimentellen Peakpositionen entsprechend Gl.3.1 ist für 5x2 und 7x7 als graue Pfeile in Abb.3.1b) und c) eingetragen. Dabei wurden die jeweils ersten beiden FER für den Fit nicht berücksichtigt und  $F$  und  $\phi$  als freie Parameter gewählt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Experiment und Fit. Genau wie über die einfache Verschiebung beider FER-Spektren erhält man über den Fit einen Austrittsarbeitsunterschied von  $\Delta\phi = 0.76 \pm 0.05$  eV. Im Wesentlichen beruht  $\Delta\phi$  dabei auf der unterschiedlichen Lage der Fermienergien  $\Delta E_F$  und Unterschieden im Oberflächendipol  $\Delta D$  von 5x2 und 7x7:  $\Delta\phi = \Delta D - \Delta E_F$  (siehe Kap.2.2). An der Oberfläche wird die Lage der Fermienergien für beide Rekonstruktionen über unterschiedliches Fermilevelpinning definiert. Anhand von Literaturwerten für die 5x2 ( $E_F - E_{Valenzb.Max.} = 0.2$  eV [101]) und die 7x7 ( $E_F - E_{Valenzb.Max.} = 0.65$  eV [102]) kann  $\Delta E_F$  zu -0.45 eV bestimmt werden. Somit ergibt sich für den Unterschied im Oberflächendipol von 5x2 und 7x7:  $\Delta D = 0.31$  eV. Dieser Wert ist vergleichbar mit der beobachteten Oberflächendipoländerung nach Adsorption polarer

Moleküle auf 5x2 [103].

Darüber hinaus ist es möglich, über die bekannte LAA von 7x7 ( $\phi_{7x7} \approx 4.6 \text{ eV}$  [104]) die LAA der 5x2 abzuschätzen:  $\phi_{5x2} = \phi_{7x7} + \Delta\phi \approx 5.4 \text{ eV}$ .

Interessanterweise wurde  $\Delta\phi$  bereits in früheren Studien über ultraviolette Photoelektronen Spektroskopie (UPS) zu  $\Delta\phi = 0.34 \text{ eV}$  [105] und über Raster-Kelvin-Probe Messungen zu  $\Delta\phi = 0.5 \text{ eV}$  [106] bestimmt. Bezüglich der UPS-Messungen könnte die Ursache für die relativ starken Abweichungen zum hier bestimmten Wert darauf zurückzuführen sein, dass es sich bei UPS um ein (im Vergleich zu STM) ortsmittelndes Verfahren handelt. Es ist vorstellbar, dass aufgrund der Mittlung über größere Probenbereiche (inklusive eventueller Stufenkanten, Defekte oder Domänengrenzen) in UPS-Messungen die ermittelten Werte für  $\Delta\phi$  von denen mit dem STM bestimmten abweichen.

Bezüglich Raster-Kelvin-Probe Messungen besteht (besonders bei höheren Scangeschwindigkeiten) die Möglichkeit eines Übersprechens zwischen Topographie und Oberflächenpotential-Signalen, was zu einer Verfälschung letzterer führen kann [107]. Um jedoch die Ursache für die Abweichungen genauer zu beleuchten, wären simultane Raster-Kelvin-Probe und STM-Messungen an der selben Probe wünschenswert.

## 3.2 Periodische Potentialvariationen

Nach dem Vergleich gemittelter Spektroskopiedaten im vorherigen Kapitel soll nun der Fokus auf räumlich hochaufgelöste  $dI/dV$ -Messungen von 5x2 gelegt werden. In Abb.3.3a) ist ein Topographie-Bild eines Übergangsbereiches von 7x7 (oben) und 5x2 (unten) dargestellt. Im unteren Bereich des Bildes sind die horizontal verlaufenden Kettenstrukturen auf 5x2 leicht zu identifizieren. In Fig.4b) sind die simultan zur Topographie gemessenen Spektroskopiedaten in Form einer  $dI/dV$ -Karte abgebildet. Für diese Darstellung wurden die  $dI/dV$ -Daten entlang der  $x$ -Richtung (parallel zu den Ketten, siehe Abb.3.3a)) gemittelt. Die FER erscheinen somit als helle vertikale Linien. In Abb.3.3b) ist zu erkennen, dass der Übergangsbereich von 7x7 zu 5x2 eine Breite von  $\approx 1 \text{ nm}$  aufweist. Ein signifikanter Einfluss der Si-Adatome auf die  $dI/dV$ -Spektren wurde nicht beobachtet.

Auf 5x2 ist eine ausgeprägte periodische Modulation des  $dI/dV$ -Signals in Richtung senkrecht zu den Ketten ( $y$ -Richtung) mit einer Periodizität entsprechend des 5x2-Kettenabstandes von  $\approx 1.7 \text{ nm}$  zu erkennen. Ein Vergleich von  $dI/dV$ -Karte und Topographie (gestrichelte Linien in Abb.3.3a) und b)) zeigt, dass die erste FER auf SiHc bei 5.1 V, die erste FER auf AuSi jedoch erst nahe 5.66 V zu finden ist.

Für eine genauere Analyse wurden  $dI/dV$ -Spektren sowohl über SiHc als auch über AuSi gemittelt und in Abb.3.4 dargestellt. Wieder sind die FER als Peaks im Spannungsbereich von 5 V-10 V zu erkennen. Ein Vergleich beider Spektren offenbart im Wesentlichen zwei Unterschiede: zum einen sind die höheren FER ( $n \geq 2$ ) auf den AuSi-Ketten, im Verhältnis zu den FER auf den SiHc-Ketten, zu höheren Spannungen hin verschoben. Diese Verschiebung ist allerdings nicht konstant, sondern verringert sich mit steigender Spannung. Zum anderen zeigt die erste FER auf AuSi eine ausgeprägte Doppelpeakstruktur, wohingegen auf SiHc nur ein

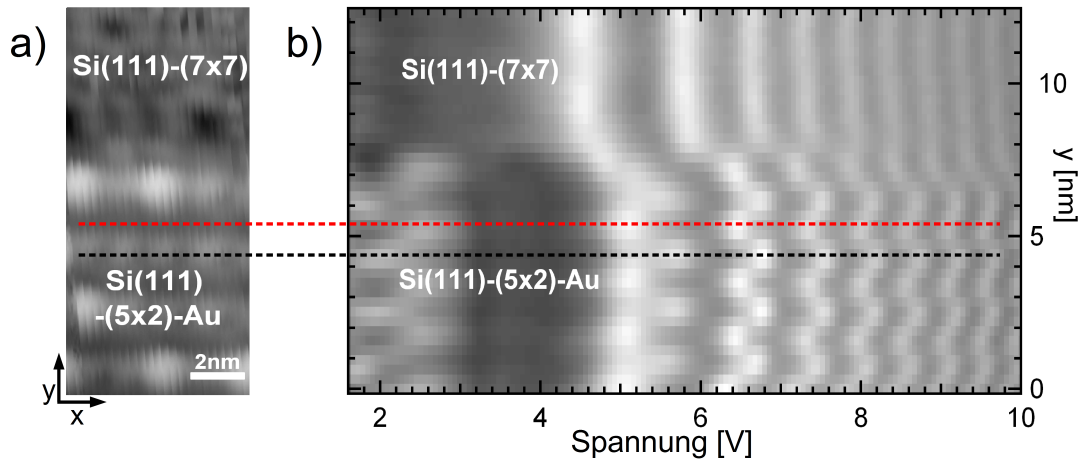


Abbildung 3.3: a) STM-Topographiebild eines Übergangsbereichs zwischen 7x7 und 5x2. Die Ketten verlaufen dabei in  $x$ -Richtung. b)  $dI/dV$ -Karte des in a) gezeigten Bereichs. Die Karte wurde durch Mittelung eines kompletten  $dI/dV(x, y, V)$ -Datensatzes entlang der  $x$ -Richtung (parallel zu den 5x2-Ketten) gewonnen. Ausgeprägte Peaks zwischen 4 V und 10 V repräsentieren die FER. Über gestrichelte schwarze und rote Linien wurde beispielhaft je eine AuSi- und eine SiHc-Kette markiert. Aus [97, P3].

einzelner Peak beobachtet wird. Das erste Maximum des Doppelpeaks auf AuSi kann dabei als ein Überbleibsel der  $n = 1$  FER auf SiHc identifiziert werden. In Kap.3.3 wird dieses Verhalten näher analysiert. Der Unterschied in der Energielage der jeweils ersten FER auf SiHc und AuSi kann somit zu 0.56 eV angegeben werden, siehe Abb.3.4. Für die Unterschiede im LOP wird ein ähnlich großer Wert erwartet [98, 108].

Anders als beim Vergleich von gemittelten Daten wie im vorherigen Kapitel, ist bei der Analyse der hochaufgelösten  $dI/dV$ -Messungen auf 5x2 zu berücksichtigen, dass die Ketten eine Periodizität von 1.7 nm besitzen, ähnlich dem typischen STM Spitzen-Proben-Abstand. Dies hat zur Folge, dass Variationen im lokalen Oberflächenpotential zwischen AuSi- und SiHc-Ketten nichtlinear ins Vakuum ( $z$ -Richtung) abklingen. Dementsprechend ist die einfache Annahme einer dreieckigen Tunnelbarriere wie im vorherigen Kapitel nicht mehr gültig. Diese Nichtlinearität des Potentials in Richtung senkrecht zur Oberfläche betrifft vor allem die niederen FER, da für diese nur das LOP unmittelbar an der Oberfläche relevant ist, wohingegen mit steigendem  $n$  die Energielage der FER von einem immer größerer Anteil des Potentials in  $z$ -Richtung bestimmt wird.

Um diesen Effekt in einem Potentialmodell berücksichtigen zu können, muss als erstes die Modulation an der Oberfläche in das Modell integriert werden. Zu diesem Zweck kann die Potentialmodulation, wie jede periodische Größe, in ihre Fourier-Komponenten zerlegt werden. Für die erste Fourier-Komponente gilt dann:

$$\Delta\phi(z = z_0, y) = V_0 \cdot \sin(2\pi y/a) \quad (3.2)$$

Dabei ist  $V_0$  die Amplitude,  $a$  die Periodizität und  $z_0$  die  $z$ -Koordinate der Oberfläche. Setzt

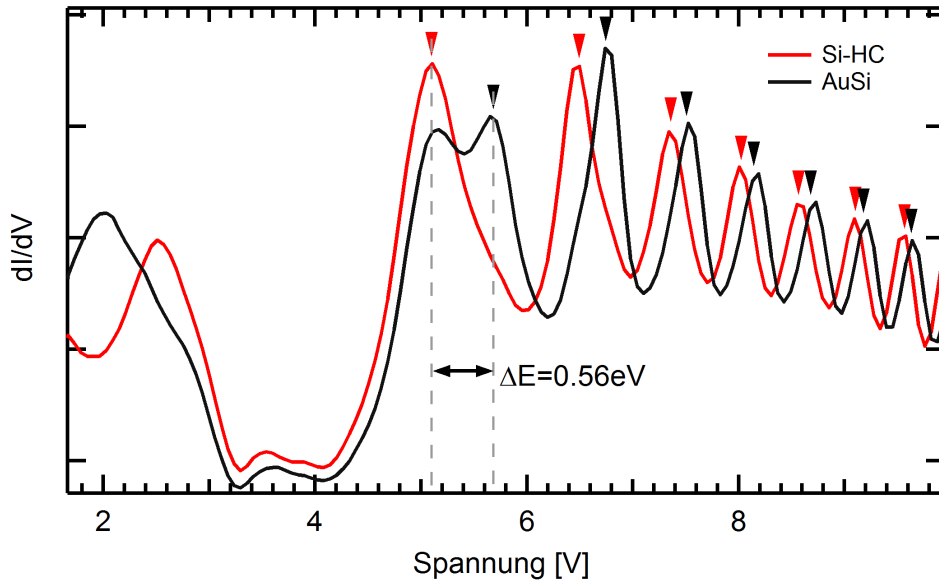


Abbildung 3.4: Gemittelte  $dI/dV$ -Spektren von AuSi (schwarz) und SiHc (rot). Im Verhältnis zu den SiHc-Ketten sind die FER auf den AuSi-Ketten zu höheren Spannungen hin verschoben. Darüber hinaus ist eine Aufspaltung der ersten FER der AuSi-Kette zu erkennen. Rote und schwarze Pfeile markieren berechnete FER-Peakpositionen. Diese zeigen eine hervorragende Übereinstimmung zu den gemessenen Peakpositionen. Aus [97, P3].

man obigen Ausdruck als Näherung für den Potentialverlauf auf 5x2 an, so lässt sich über die Laplace-Gleichung der Verlauf in  $z$ -Richtung analytisch bestimmen zu (Herleitung siehe Anhang 7.1):

$$\Delta\phi(z, y) = V_0 \cdot \sin(2\pi y/a) e^{-2\pi/a \cdot (z-z_0)} \quad (3.3)$$

Entscheidend hierbei ist das exponentielle Abklingen in Richtung senkrecht zur Oberfläche. In Abb.3.5 ist der Potentialverlauf entsprechend Gl.3.3 illustriert. Die Oberfläche ist hier bei  $z = 0$  zu finden. Hohes LOP ist in weiß, niedriges LOP in schwarz dargestellt. Zur Verdeutlichung des exponentiellen Verhaltens in  $z$ -Richtung sind im Inset Linienprofile, genommen entlang der rot und schwarz gestrichelten Linien in Abb.3.5, dargestellt.

Um FER-Peakpositionen quantitativ zu reproduzieren, wurde für jede Spannung im relevanten Bereich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst. Dazu wurde ein auf dem Numerov-Verfahren basierender Algorithmus verwendet (Details siehe Anhang 7.2 bzw. [109]). Mit Hilfe von Gl.3.3 ist es möglich, das benötigte Modellpotential für die STM-Messung von FER zu erzeugen (siehe Abb.3.6). Das Potential beinhaltet dabei den exponentiell abfallenden Unterschied im LOP (Inset von Abb.3.6), die Austrittsarbeit von Spitze und Probe, die zu einem Kontaktpotential führt, das Bildladungspotential von Spitze und Probe inklusive der zugehörigen dielektrischen Konstanten des jeweiligen Materials [110] und das Potential zwischen Spitze und Probe aufgrund der angelegten Spannung. Für letzteres sowie für das Kontaktpotential wurde im Rahmen des einfachen 1D Modells ein linearer Verlauf angenommen. Da für  $z \rightarrow z_0$  das Bildladungspotential  $\phi_{Bild} \propto -\frac{1}{4(z-z_0)}$  divergiert, wurde es für  $z$ -Werte, bei denen es unter-

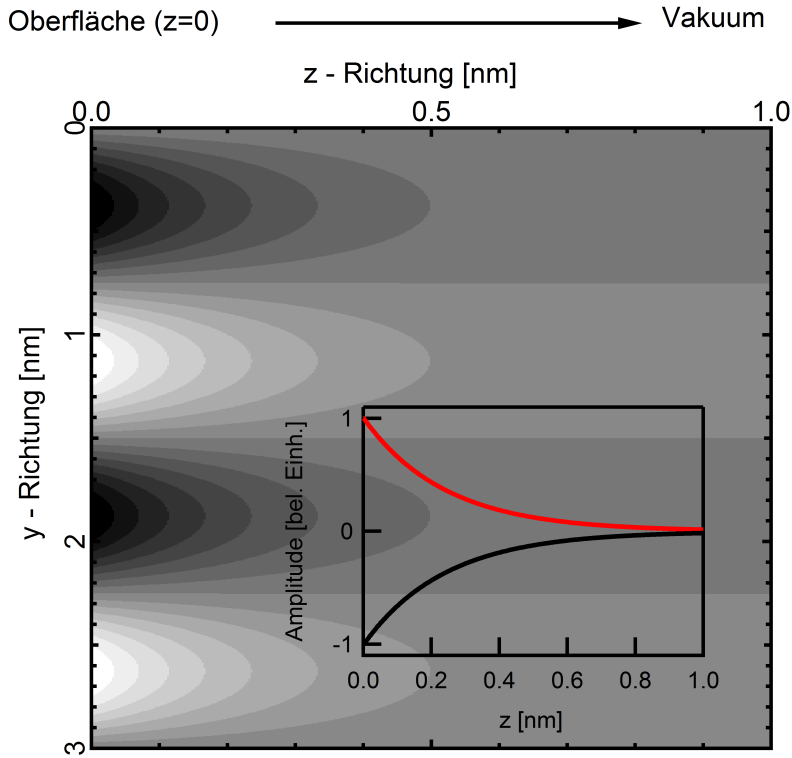


Abbildung 3.5: Abklingen einer Potentialmodulation  $\Delta\phi(z = z_0, y) = V_0 \cdot \sin(2\pi y/a)$  in  $z$ -Richtung entsprechend Gl.3.3 für  $a = 1.67\text{nm}$ . Linienprofile entlang der roten und schwarzen gestrichelten Linie sind im Inset dargestellt. Das exponentielle Abklingen in  $z$ -Richtung ist deutlich zu erkennen.

halb des minimalen<sup>3</sup> Festkörper-Potentials von Si liegt ( $\approx -12\text{eV}$  siehe z. B. [111]), konstant gesetzt auf  $E_F - 12\text{eV}$ . Dies ist sinnvoll, da für noch niedrigere Energien reine FER oder Bildladungszustände aufgrund der Kopplung an besetzte Zustände des Festkörpers nicht existieren könnten.

Der für die Geometrie des Potentials benötigte Spitzen-Proben-Abstand setzt sich dabei aus den gemessenen  $z(V)$ -Kurven und einem unbekannten spannungsunabhängigen Versatz  $d_0$  (Fitparameter) zusammen.

Für einen simultanen Fit aller FER-Peakpositionen beider in Abb.3.4 dargestellten Spektren verbleiben somit folgende freie Parameter: die räumlich gemittelten Austrittsarbeiten von Spitze und Probe, die Position der Bildladungsebene nahe der Probenoberfläche  $z_i$  und der Austrittsarbeitsunterschied zwischen AuSi und SiHc ( $2 \cdot V_0$ ) im Abstand  $z_0$ . Die errechneten FER-Peakpositionen entsprechend des Fits sind in Abb.3.4 als Pfeile eingetragen. Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Fit und Experiment mit Abweichungen von weniger als  $20\text{mV}$  zwischen errechneten und gemessenen Peakpositionen. Für die mittlere Austrittsarbeit der Probe liefert der Fit einen Wert von  $\phi_{5x2} = 5.52 \pm 0.03\text{eV}$ . Dieser Wert liegt sehr nahe an den  $5.4\text{eV}$  für  $\phi_{5x2}$ , die im vorherigen Kapitel über die Analyse gemittelter  $dI/dV$ -Daten

<sup>3</sup>Damit ist der niedrigste unbesetzte Zustand in der auf die Oberfläche projizierten Bandstruktur gemeint.



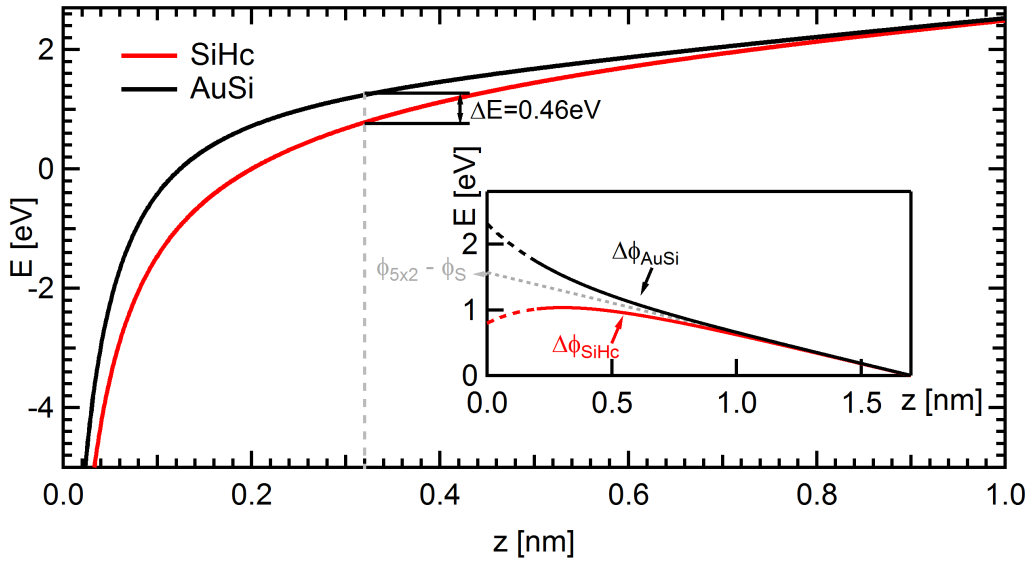


Abbildung 3.6: Einfaches Modell des elektrostatischen Potentials über AuSi- (schwarz) und SiHc- (rot) Ketten für eine Setpointspannung von 5.5 V. Das im Text beschriebene, exponentielle Equilibrieren von LOP-Variationen in Vakuumrichtung wurde berücksichtigt. Der effektive Potentialunterschied für Elektronen des jeweils ersten FER-Zustandes beträgt 0.46 eV. Inset: Kettenspezifische Komponenten ( $\Delta\phi_{AuSi}(z)$ ,  $\Delta\phi_{SiHc}(z)$ ) des Potentials inklusive eines Kontaktpotentials aufgrund von Austrittsarbeitsunterschieden ( $\phi_{5x2} - \phi_S$ ) von Probe und Spitze. Für Abstände von mehr als ca. 10 Å zur Oberfläche sind diese Potentialvariationen auf ca. 50 meV abgefallen. Durch gestrichelte Linien wird angedeutet, dass aufgrund von Vernachlässigung des Einflusses der Ionenrumpfe und der endlichen Elektronendichte nahe der Probenoberfläche die physikalischen Verhältnisse im Rahmen dieses einfachen Modells dort nicht korrekt wieder gegeben werden können. Aus [97, P3].

auf 5x2 und 7x7 gewonnen wurden.

Um die errechneten LOP-Unterschiede mit dem Experiment zu vergleichen, ist es nötig, einen gemeinsamen Referenzpunkt zu definieren. Konkret bedeutet dies, dass aus den experimentell bestimmten Peakpositionen ein LOP-Unterschied abgeschätzt werden muss. Hierfür bieten sich die jeweils erste FER auf AuSi und SiHc an, da ihre Verschiebung von 0.56 V, wie weiter oben bereits beschrieben, im Wesentlichen dem Potentialunterschied dicht an der Oberfläche entspricht. Für einen quantitativen Vergleich mit dem errechneten LOP-Unterschied muss die wahrscheinlichste Entfernung der (simulierten) ersten FER zur Oberfläche jedoch definiert werden. Dies kann über den Erwartungswert der zugehörigen normierten Wellenfunktion  $\Psi_{1.FER}$  geschehen:

$$\langle z_{1.FER} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z \cdot |\Psi_{1.FER}(z)|^2 dz$$

Die erste FER auf AuSi und SiHc ist daher im Mittel  $\langle z \rangle = (\langle z_{AuSi} \rangle + \langle z_{SiHc} \rangle)/2 = 3.2 \text{ Å}$  von der Oberfläche entfernt.<sup>4</sup> In diesem Abstand beträgt der errechnete LOP-Unterschied  $\Delta\phi =$

<sup>4</sup>Ein vergleichbarer Wert für  $\langle z \rangle$  der erste FER über einer Ag/Pt(111) Oberfläche wurde auch von Ruffieux et. al gefunden



0.46 eV, ähnlich zur gemessenen Verschiebung der ersten FER von 0.56 eV.

Die im Experiment beobachteten LOP-Variationen sollen nun mit theoretischen Analysen verglichen werden. Dazu wurden von unserem Kollaborationspartner S.C. Erwin<sup>5</sup> Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen durchgeführt (Details siehe Anhang 7.4).

In Abb.3.7 ist das über DFT berechnete LOP nach Mittlung parallel zu den Ketten dargestellt. In einem Abstand von 3 Å zur Oberfläche wird ein maximaler LOP-Unterschied von 0.3 eV gefunden (siehe schwarze gestrichelte Linie in Abb.3.7). Die DFT-Rechnungen liefern somit vergleichbare LOP-Unterschiede wie das Experiment. Abweichungen sind eventuell darauf zurück zu führen, dass für die Simulation eine Verteilung der Adatome mit 5x4-Periodizität angenommen wurde (siehe auch [7]), wohingegen im Experiment lokal auch höhere Adatomdichten vorliegen können. Dass solche Unterschiede in der Adatomdichte für beispielsweise die elektronische Struktur relevant sind, konnte bereits in früheren Untersuchungen gezeigt werden [112].

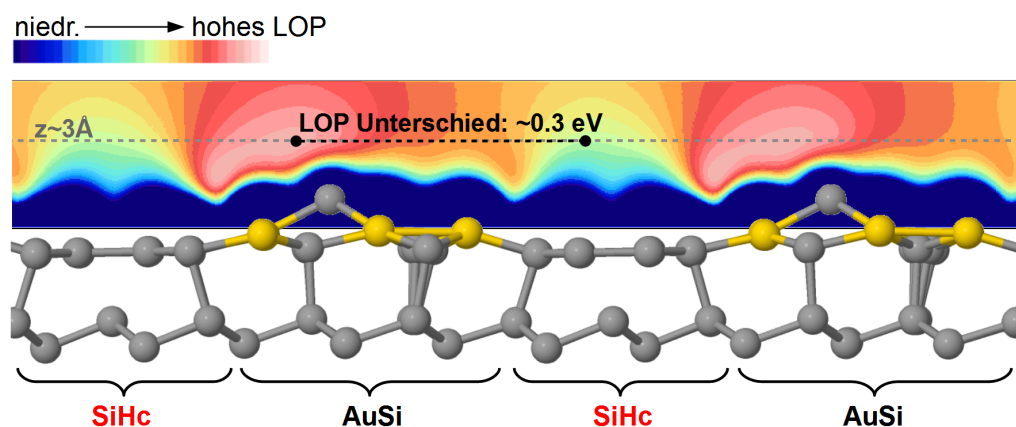


Abbildung 3.7: Ausschnitt des theoretischen, auf DFT-Rechnungen basierenden, elektrostatischen Potentials nahe der Si(111)-(5x2)-Au-Oberfläche. Das Potential wurde für diese Darstellung entlang der Ketten gemittelt. In einem Abstand von ca. 3 Å zur Oberfläche wird ein Potentialunterschied von ca. 0.3 eV gefunden. Aus [97, P3].

Einige, auf Spektroskopie von FER basierende, Untersuchungen von zweidimensionalen periodischen Modulationen des LOP sind bereits in der Literatur zu finden. So wurden beispielsweise auf Ag/Pt(111) Zugentlastungsmuster [108] und auf NaCl/Ag(100) Moiré-Muster [113] beobachtet. Ein Vergleich mit diesen Beispielen zeigt, dass für die hier beobachtete eindimensionale Modulation signifikant höhere elektrische Felder in der Ebene vorliegen. Dies ist darauf zurück zu führen, dass auf Si(111)-(5x2)-Au die Periodenlänge deutlich kleiner (1.7 nm versus 7.8 nm [113] bzw. 7 nm [108]) und die LOP-Variationen größer ausfallen (0.46 eV versus 0.15 eV [113] bzw. 0.35 eV [108]) als auf NaCl/Ag(111) bzw. Ag/Pt(111). Hier liegt also ein vergleichsweise großer Feldgradient nicht nur wie sonst üblich senkrecht zur Oberfläche, sondern auch in lateraler Richtung vor. Demzufolge ist es denkbar, dass Effekte, die von einem Feldgradienten abhängen (z. B. Rashba-Aufspaltung oder katalytische Prozesse) hier auch in lateraler Richtung zu beobachten sind.

Im Folgenden soll der hier beobachtete Einfluss des periodischen Potentials senkrecht zu den

[108].

<sup>5</sup>Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 20375, USA

Ketten auf die FER-Zustände mit ähnlichen Effekten auf verwandten Systemen verglichen werden. Die Au(111)-Oberfläche bietet sich hierfür an, da dort der Shockley-Oberflächenzustand durch die von der Herringbone-Rekonstruktion induzierten Oberflächenpotentialunterschiede beeinflusst wird. Die resultierende 2D Bandstruktur der Oberflächenrekonstruktion hat zur Folge, dass sich an der Oberflächenbrillouinzoneengrenze (OBZG) Bandlücken öffnen und die Elektronendichte/LDOS moduliert wird [114, 115, 116].

In den STS-Daten auf 5x2 konnten jedoch keine Hinweise für solche Effekte beobachtet werden. Dies liegt unter anderem daran, dass aufgrund des relativ großen Spitzen-Proben-Abstandes Beiträge zur LDOS von Wellenvektoren mit großer Komponente parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  unterdrückt werden. Zudem treten aufgrund der geringen Periodenlänge von 1.7 nm Beiträge zur LDOS von der OBZG nur bei deutlich größeren  $k_{\parallel}$  als auf der Au(111)-Herringbone-Rekonstruktion auf. Auch bei höheren Spannungen ( $V \gg V_{1.FER}$ ) werden Beiträge mit großem  $k_{\parallel}$  durch die geschlossene Regelschleife unterdrückt: wird durch Erhöhen der Tunnelspannung ein FER-Zustand erreicht, öffnet sich ein zusätzlicher Tunnelkanal und der Tunnelstrom steigt plötzlich an. Die Regelung auf konstanten Tunnelstrom sorgt nun jedoch dafür, dass die Spitze zurückgezogen wird, um den Strom wieder auf den festgelegten Wert herunter zu regulieren (siehe auch Kap.3.3). Auch wenn der Betrag des  $k$ -Vektors durch Erhöhen der Spannung steigt, so wird dennoch durch das Zurückziehen der Spitze eine signifikante  $k_{\parallel}$ -Komponente unterdrückt<sup>6</sup>. Eine komplementäre Betrachtung der Situation im Feldemissionsbild liefert qualitativ dasselbe Resultat: da die Elektronenemission hauptsächlich in Richtung des größten Feldgradienten stattfindet, werden auch bei höheren Spannungen die Elektronen im Wesentlichen in Richtung senkrecht zur Oberfläche emittiert, sodass ebenfalls eine signifikante  $k_{\parallel}$ -Komponente unterdrückt wird.

Somit kann im vorliegenden Experiment nur die LDOS nahe  $k_{\parallel} = 0$  bestimmt werden. Dies hat zur Folge, dass der Einfluss eventueller Mini-Gaps auf die gemessene LDOS deutlich kleiner ist als auf Au(111) und dementsprechend im Experiment nicht beobachtet werden kann.

### 3.3 Feinstruktur der ersten Feldemissionsresonanz

Wie in Abb.3.4 zu sehen, zeigt die erste FER auf den AuSi-Ketten eine deutliche Doppelpeak-Struktur, welche hingegen auf SiHc-Bereichen nicht vorhanden ist. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits auf NaCl/Ag(111) beobachtet, jedoch in der betreffenden Veröffentlichung nicht weiter diskutiert [113]. Die Herkunft des Doppelpeaks auf den AuSi-Ketten kann über eine Überlagerung von Beiträgen beider Kettenstrukturen (AuSi und SiHc) erklärt werden. Hervorgerufen werden kann dies durch die begrenzte räumliche Auflösung des Experimentes oder die endliche Ausdehnung der Wellenfunktionen. Abbildung 3.8 zeigt ein vereinfachtes Energieschema als Funktion der Position senkrecht zu den Ketten ( $y$ -Richtung).

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die jeweils ersten FER sind in grau eingezeichnet. Auf den SiHc-Ketten ist die erste FER dabei energetisch niedriger gelegen als auf den AuSi-Ketten (dunkelgraue Bereiche). Das Hineinlappen in die jeweils benachbarte Kettenstruktur ist

<sup>6</sup>Unterdrückt bedeutet in diesem Zusammenhang, dass  $|k_{\parallel}| \ll |k|$ .

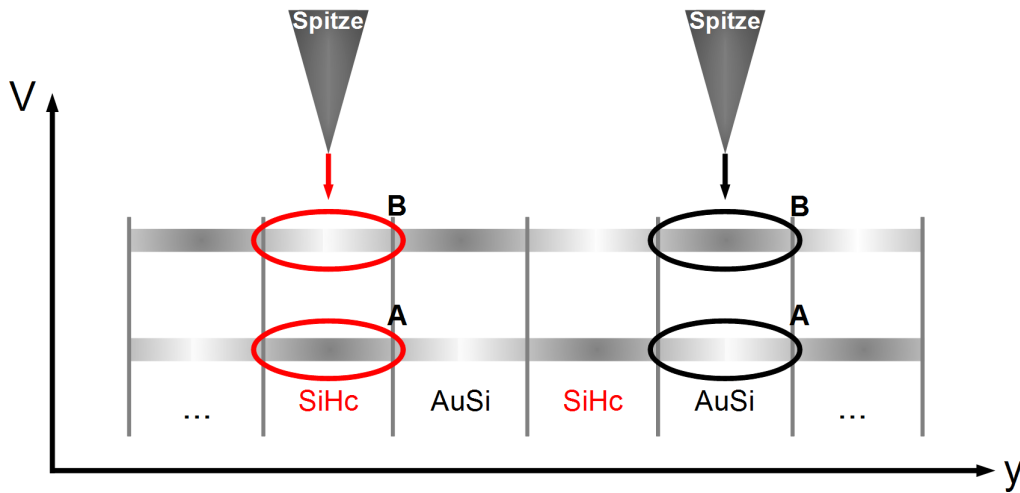


Abbildung 3.8: Stark vereinfachtes Energieschema der ersten FER auf SiHc- und AuSi-Ketten als Funktion der Position senkrecht zu den Ketten ( $y$ ). Graue Bereiche repräsentieren die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Eigenzustände der ersten FER von SiHc (rot) und AuSi (schwarz). Aus [97, P3].

als schwächer werdende Grauschattierung angedeutet. Laut Abb.3.8 ist jedoch für beide Kettenstrukturen ein Doppelpeak zu erwarten, da für beide in den Energiebereichen „A“ und „B“ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Null verschieden ist. Es muss also noch einen zusätzlichen Faktor geben, der den Doppelpeak auf AuSi begünstigt bzw. auf SiHc unterdrückt. Zur weiteren Analyse dieser Asymmetrie wurde daher das  $dI/dV$ -Signal bei konstantem Strom numerisch simuliert. Dazu wurde eine einfache Modell-LDOS, bestehend aus verbreiterten Stufenfunktionen, angenommen (Abb.3.9a)). Dies ist plausibel, denn die ersten FER werden von der angelegten Tunnelspannung nur schwach beeinflusst, sodass für sie eine freie-Elektron-artige Dispersion angenommen werden kann. Da es sich darüber hinaus um ein zweidimensionales Elektronengas handelt (Oberfläche), ergibt sich dementsprechend eine gestufte Zustandsdichte. Auf SiHc (Abb.3.9a) links) repräsentiert daher eine hohe Stufe bei 5.1 V (Stufenhöhe  $\sim 0.8$ ) die zur ersten FER auf SiHc gehörende LDOS, wohingegen die kleinere Stufe nahe 5.7 V (Stufenhöhe  $\sim 0.2$ ) das teilweise Hineinlappen der Zustandsdichte der benachbarten AuSi-Kette darstellt. Im Rahmen der Wenzel-Kramers-Brillouin (WKB) Näherung kann der variable<sup>7</sup> Spitzen-Proben-Abstand  $z$  über folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom gewonnen werden:

$$I_T = \int_0^{eV} \rho_P \rho_S e^{\left(-2\sqrt{\frac{2me}{\hbar}} z \sqrt{\bar{\phi} + \frac{eV}{2} - E}\right)} dE, \quad (3.4)$$

Hierbei sind  $\rho_P$  und  $\rho_S$  die LDOS von Probe und Spitze und  $\bar{\phi}$  ihre mittlere Austrittsarbeit. Für die Berechnung von  $z$  wurde Gl.3.4 numerisch nach  $z$  aufgelöst. Dazu kam ein Schwellwert-Such-Algorithmus zum Einsatz, der für jede Spannung den  $z$ -Wert ermittelt, für den obiges Integral einem festen Tunnelstrom  $I$  entspricht. Mit den so gewonnenen  $z(V)$ -Kurven (gestrichelte Linie in Abb.3.9b)) kann, ausgehend von Gl.3.4, dann das  $dI/dV$ -Signal bestimmt werden über [117]:

<sup>7</sup>Zur Erinnerung: über  $z$  wird mittels der Regelschleife der Tunnelstrom reguliert.

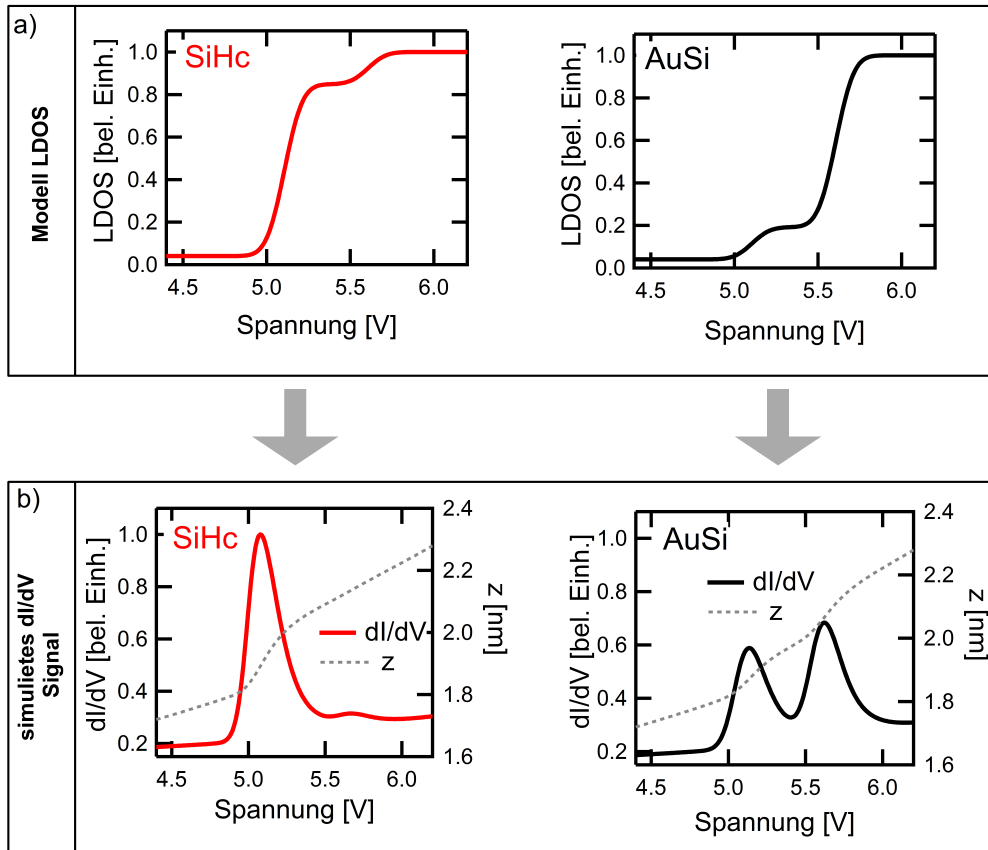


Abbildung 3.9: a) Modell-Zustandsdichte über SiHc- (rot) und AuSi- (schwarz) Ketten, generiert entsprechend Abb.3.8. Die Dispersion wurde dazu als freie-Elektronen-artig angenommen, sodass sich die abgebildete, gestufte Zustandsdichte ergibt. b) Simuliertes  $dI/dV$ -Signal entsprechend der LDOS in a) und Gl.3.4 bzw. 3.5. Aufgrund des geringen Spitzen-Proben-Abstandes resultiert die kleine erste Stufe in der AuSi-LDOS in einem stark betonten Signal im zugehörigen simulierten  $dI/dV$ -Spektrum. Aus [97, P3].

$$dI/dV = \rho_p(r, eV) \rho_s(r, 0) T(eV, eV, r) + \int_0^{eV} \rho_p(r, E) \rho_s(r, E - eV) \frac{dT(E, eV, r)}{dV} dE, \quad (3.5)$$

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb.3.9 als durchgezogene Linien dargestellt und kann qualitativ mit den experimentellen Daten (Abb.3.4) verglichen werden. Deutlich zu erkennen ist, dass sowohl der Doppelpeak auf AuSi als auch der Einfachpeak auf SiHc reproduziert werden. Es zeigt sich, dass selbst kleine SiHc-LDOS Anteile zu einer ausgeprägten Doppelpeakstruktur auf den AuSi-Ketten führen. Dies ist darüber zu erklären, dass sich die Spitze bei Energien entsprechend der Energie der ersten FER auf SiHc noch nahe an der Probe befindet, sodass das  $dI/dV$ -Signal aufgrund der exponentiellen  $z$ -Abhängigkeit sehr hoch ausfällt (siehe Gl.3.5). Im Gegensatz dazu ist der zweite Peak auf SiHc, der von AuSi-LDOS-Anteilen stammt, massiv unterdrückt, da bei der entsprechenden Energie (5.7 V) der Spitzen-Proben-Abstand signifikant größer ist. Zusammenfassend ist also der Einfluss von LDOS-Anteilen der jeweils

benachbarten Kettenstruktur viel ausgeprägter über AuSi-Ketten als über SiHc-Ketten, was zum beobachteten Doppelpeak in Abb.3.4 und zur Schulter in den gemittelten FER-Spektren in Abb.3.1 über den AuSi-Ketten führt.

### 3.4 Zusammenfassung der Resultate auf Si(111)-(5x2)-Au

In diesem Kapitel wurden mittels Rastertunnelspektroskopie von Feldemissionsresonanzen (FER) die lokalen Austrittsarbeiten von Bereichen aus Si(111)-(7x7) und Si(111)-(5x2)-Au verglichen. Die jeweils über beide Bereiche gemittelten Spektren unterscheiden sich dabei im wesentlichen durch eine über den gesamten Energiebereich konstante Verschiebung aller FER-Peaks von 0.76 eV. Diese Verschiebung spiegelt direkt die Austrittsarbeitsunterschiede zwischen Si(111)-(7x7) und Si(111)-(5x2)-Au wider. Über Literaturwerte für das Fermilevel-Pinning konnten zudem Unterschiede im Oberflächendipol-Beitrag zur Austrittsarbeit von 0.31 eV bestimmt werden. Darüber hinaus wurde das Oberflächenpotential von Si(111)-(5x2)-Au orts aufgelöst untersucht. Dabei konnten eindimensionale Variationen von 0.46 eV zwischen den AuSi- und den SiHc-Ketten in einem Abstand von  $\approx 3 \text{ \AA}$  senkrecht zur Oberfläche nachgewiesen werden. Mittels eines einfachen eindimensionalen Modells, das die Equilibrierung von Potentialvariationen senkrecht zur Oberflächen berücksichtigt, gelang es, alle FER-Peakpositionen akkurat zu reproduzieren. Auf Dichtefunktionaltheorie basierende Rechnungen bestätigen die gemessenen Potentialvariationen, allerdings mit geringerer Amplitude. Abschließend konnte die beobachtete Doppelpeak-Struktur der ersten FER auf AuSi über einen Mechanismus, beruhend auf der lateralen Ausdehnung der FER-Zustände in die jeweils benachbarten Kettenstrukturen zusammen mit der experimentellen Randbedingung des konstanten Tunnelstroms während der Spektroskopie, erklärt werden.



## 4 Co-Nanoinseln auf Cu(111): spinaufgelöste Feldemissionsresonanzen

Im vorherigen Kapitel wurde das Oberflächenpotential eines quasi 1D Kettensystems untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass lokale Variationen dieses Potentials mit Ortsauflösung im Å-Bereich vermessen werden können und dass Potentialunterschiede auf Längenskalen, die ähnlich sind zum Spitzen-Proben Abstand, nichtlinear ins Vakuum abklingen. Letzteres lässt vermuten, dass auch für quasi 0D Strukturen (Quantenpunkte oder Inseln), deren Größe bzw. deren Abstand ähnlich dem Spitzen-Proben Abstand ist, ein solcher Effekt vorliegen sollte. Diese Schlussfolgerung motiviert die in diesem Kapitel vorgestellte Untersuchung des Oberflächenpotentials von Co-Nanoinseln auf Cu(111) mittels STS-Messungen von FER.

Darüber hinaus bieten Co-Inseln auf Cu(111) aufgrund ihrer Magnetisierung (senkrecht zur Oberfläche, siehe Kap.2.5) die Möglichkeit, die im vorherigen Kapitel erarbeitete Methodik auf magnetische System zu erweitern. Solche, auf FER-Messungen basierende Untersuchungen magnetischer Systeme, könnten es erlauben, Zusammenhänge zwischen Magnetisierung und Oberflächenpotential zu knüpfen. Überraschenderweise sind derartige Studien bislang in der Literatur kaum zu finden.

Da die hier verwendete Messapparatur erstmalig für spinaufgelöste Messungen zum Einsatz kommt, ist es sinnvoll, die erreichbare Spinsensitivität zu überprüfen. Dementsprechend beginnt das Kapitel mit einer Verifizierung selbiger anhand von spingemittelten und spinaufgelösten Spektroskopie-Kurven und -Karten von Co-Nanoinseln auf Cu(111). Im zweiten Teil werden dann die Ergebnisse der spinpolarisierten Messungen im Feldemissionsmodus am selben System vorgestellt und analysiert.

### 4.1 Spinaufgelöste Spektroskopie

Wie im Kap.2.5 gezeigt, besitzen Co-Inseln auf Cu(111) eine senkrecht zur Oberfläche orientierte Magnetisierung. Um auf diese in einem STM-Experiment empfindlich zu sein, wird eine Spitze benötigt, deren Magnetisierung zumindest eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzt. Hier wurden zu diesem Zweck Cr-Spitzen verwendet, von denen bekannt ist, dass die Spinrichtung am Apex der Spitze über *in-situ* Spannungspulse von bis zu 10 V manipuliert werden kann ([94], siehe auch Kap.2.6.2). Wenn auf diese Art erfolgreich eine senkrecht zur Oberfläche orientierte Komponente der Spitzen-Magnetisierung erzeugt wurde, sollten sich unterschiedlich magnetisierte Co-Inseln in einer Topographiemessung mit konstantem Tunnelstrom durch unterschiedliche Höhen  $\Delta z$  auszeichnen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass  $\Delta z$  von LDOS-Unterschieden im gesamten Bereich von 0 V (Fermienergie) bis zur angelegten

Spannung ( $V_{Bias}$ ) abhängig ist. Ausgeprägte, spinabhängige Unterschiede liegen jedoch oft nur an bestimmten Stellen der LDOS innerhalb eines sehr viel kleineren Energieintervalls vor (siehe z. B. [118, 94]). Häufig ist es daher einfacher und eindeutiger, magnetisierungsabhängige Unterschiede über spektroskopische Messungen zu analysieren (siehe dazu auch Kap.2.1.4).

Für die folgende Untersuchung wurden daher zusätzlich zur Topographie mit einem Rasterabstand von 5 Pixeln ( $\approx 0.65$  nm) in  $x$ - und  $y$ -Richtung Spektroskopiekurven von 0.6 bis -0.9 V aufgenommen. Bei der Analyse dieser Kurven muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei dem hier untersuchten System die Co-Inseln in zwei unterschiedlichen Stapelreihenfolgen auftreten, deren Signaturen sich in STS-Messungen ebenfalls unterscheiden (siehe Kap.2.5). In Abb.4.1a) ist ein typisches Topographie-Bild des Systems Co auf Cu(111) abgebildet. Zu erkennen sind dreieckige Inseln von bis zu 10 nm lateraler Ausdehnung. Besonders bei den größeren Inseln ist zu sehen, dass es nur zwei diskrete Ausrichtungen gibt, die auf unterschiedlicher Stapelreihenfolge beruhen.

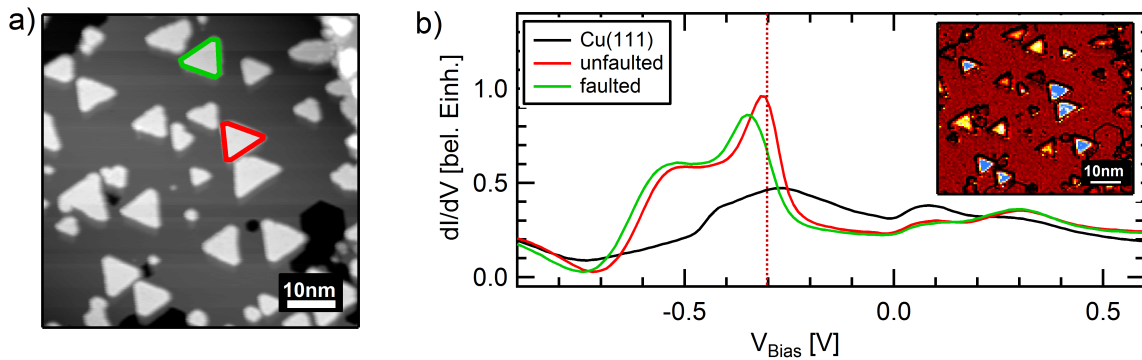


Abbildung 4.1: a): Dreieckige Co-Inseln auf Cu(111) (STM-Topographie;  $V_{Bias} = 0.6$  V,  $I = 400$  pA,  $65$  nm  $\times$   $65$  nm,  $T = 7$  K). Beispielhaft sind zwei Inseln in rot und grün markiert, um die Inselausrichtung aufgrund von unterschiedlicher Stapelreihenfolge zu illustrieren. b): Gemittelte STS-Kurven über Inseln gleicher Stapelreihenfolge (*faulted* bzw. *unfaulted*). Besonders für negative Spannungen ist die Verschiebung von *faulted* und *unfaulted* Spektren deutlich zu erkennen. Zum Vergleich wurde auch ein gemitteltes Spektrum des Cu-Substrates aufgetragen (schwarz). Die gestrichelte Linie bei -0.3 V markiert die Spannung, bei der die Differenz zwischen *faulted* und *unfaulted* maximal ist. Inset:  $dI/dV$ -Karte bei -0.3 V. *Unfaulted* Inseln erscheinen blau (hohes Signal), *faulted* Inseln gelb (niedriges Signal).

In Abb.4.1a) ist dies beispielhaft an zwei Inseln mittels roter und grüner Umrandung illustriert. Dieser Umstand spiegelt sich auch in den Spektroskopiedaten wider: die über Inseln gleicher Stapelreihenfolge gemittelten  $dI/dV$ -Kurven (für Inseln  $> 5$  nm) zeigen relativ zueinander eine deutliche Verschiebung des zum Oberflächenzustand gehörenden  $d$ -artigen Peaks von ca. 50 mV (Abb.4.1b)). Über Vergleich mit Spektroskopiedaten anderer Studien (z. B. [85, 13]) können so *faulted* und *unfaulted* Inseln identifiziert werden. Der Unterschied beider Spektrentypen ist dabei nahe +0.3 V maximal (rote gestrichelte Linie in Abb.4.1b)), sodass bei dieser Spannung auch Spektroskopiekarten messbare Signalunterschiede zwischen beiden Inseltypen



zeigen sollten. Im Inset von Abb.4.1b) ist eine solche Karte in Falschfarbendarstellung abgebildet, dabei erscheinen *unfaulted* Inseln blau und *faulted* orange.

Dem dominanten *d*-Peak in Abb.4.1b) schließt sich eine Schulter bei ca. -0.55 V an, welche vermutlich auf eine teilweise Kopplung des Co *d*-Zustandes an Cu(111) Festkörperzustände zurückgeführt werden kann [119]. Zudem ist oberhalb der Fermienergie bei ca. +0.3 V ein kleiner Peak zu erkennen, der einem unbesetzten, *sp*-artigen Zustand zugeordnet wird (siehe Kap.2.5). Zur Überprüfung der spektroskopischen Eigenschaften der Spitze wurde zudem in inselfreien Bereichen die Cu-Oberfläche untersucht. Die schwarze Kurve in Abb.4.1b) zeigt die entsprechenden Daten. Wie auch in der Literatur (z. B. [84]) ist das Einsetzen des Cu-Shockley-Oberflächenzustandes zwischen -0.4 V und -0.5 V an einem plötzlichen Anstieg des  $dI/dV$ -Signals gut zu erkennen. Darüber hinaus kann eine kleine Erhöhung des  $dI/dV$ -Signals bei +0.1 V beobachtet werden. Dabei handelt es sich jedoch vermutlich um ein Spitzenartefakt und nicht um eine spektroskopische Eigenschaft des Substrates.

Wird nun nicht über alle *faulted* bzw. *unfaulted* Inseln gemittelt, zeigt sich, dass für beide Inselausrichtungen jeweils zwei unterschiedliche Typen von Spektroskopiekurven vorhanden sind. Wie in Abb.4.2a) zu sehen, unterscheiden sich diese (gestrichelte und durchgezogene Linie) im wesentlichen durch das Intensitätsverhältnis von *d*-Peak, zwischen -0.3 V und -0.4 V, und der anschließenden Schulter nahe -0.5 V. Dieser Unterschied wird vom magnetischen Zustand der Inseln hervorgerufen. Analog zur Arbeit von Iacovita et al. [120] werden Inseln mit hohem  $dI/dV$ -Signal zwischen -0.3 und -0.4 V als parallel ( $\uparrow\uparrow$ ), alle anderen als antiparallel ( $\uparrow\downarrow$ ) magnetisiert bezeichnet. Die Autoren räumen jedoch ein, dass es sich dabei um eine willkürliche Deklaration handelt, da die Polarisation der Spitze, wie auch in dieser Arbeit, unbekannt ist.

Um die Unterschiede für die beiden magnetischen Ausrichtungen der Inseln zu verdeutlichen, wurde die magnetische Asymmetrie berechnet. Zu diesem Zweck wurden *faulted* und *unfaulted* Spektren parallel magnetisierter Inseln (a) sowie *faulted* und *unfaulted* Spektren antiparallel magnetisierter Inseln (b) gemittelt. Über  $A = (a - b)/(a + b)$  kann dann die magnetische Asymmetrie bestimmt werden [121, P1]. Das Ergebnis dieser Auswertung ist im Inset von Abb.4.2a) dargestellt. Um Artefakte zu vermeiden muss für diese Analyse ein hinreichend großes  $dI/dV$ -Signal vorliegen. Die Abnahme der LDOS für  $V_{Bias} < -0.6$  V sorgt jedoch für ein drastisch reduziertes  $dI/dV$ -Signal. Dementsprechend wurde die Asymmetrie nur für Spannungen  $> -0.65$  V bestimmt. Deutlich zu erkennen ist, dass aufgrund der unterschiedlichen Peakhöhen von parallel und antiparallel magnetisierten Inseln nahe -0.3 V eine positive, um -0.5 V jedoch eine negative Asymmetrie vorliegt. Demzufolge ist in  $dI/dV$ -Karten eine Kontrastumkehr auf den Inseln beim Übergang von -0.3 zu -0.5 V zu erwarten. Die in Abb.4.2b) und c) abgebildeten  $dI/dV$ -Karten (hohes Signal rot dargestellt) bestätigen dies: bei -0.35 V (-0.5 V) ist ein höheres  $dI/dV$ -Signal auf parallel (antiparallelen) magnetisierten als auf antiparallel (parallelen) magnetisierte Inseln zu erkennen. Da die Asymmetrie nahe -0.5 V stärker ausgeprägt ist als bei -0.35 V, ist der Signalunterschied zwischen parallel und antiparallel magnetisierten Inseln bei -0.5 V größer.

Eine ähnliche Kontrastumkehr, wie in Abb.4.2b) und c) dargestellt, wurde bereits von Pietzsch et al. [85] beobachtet. Die Autoren argumentieren, dass eine solche Kontrastumkehr auf der

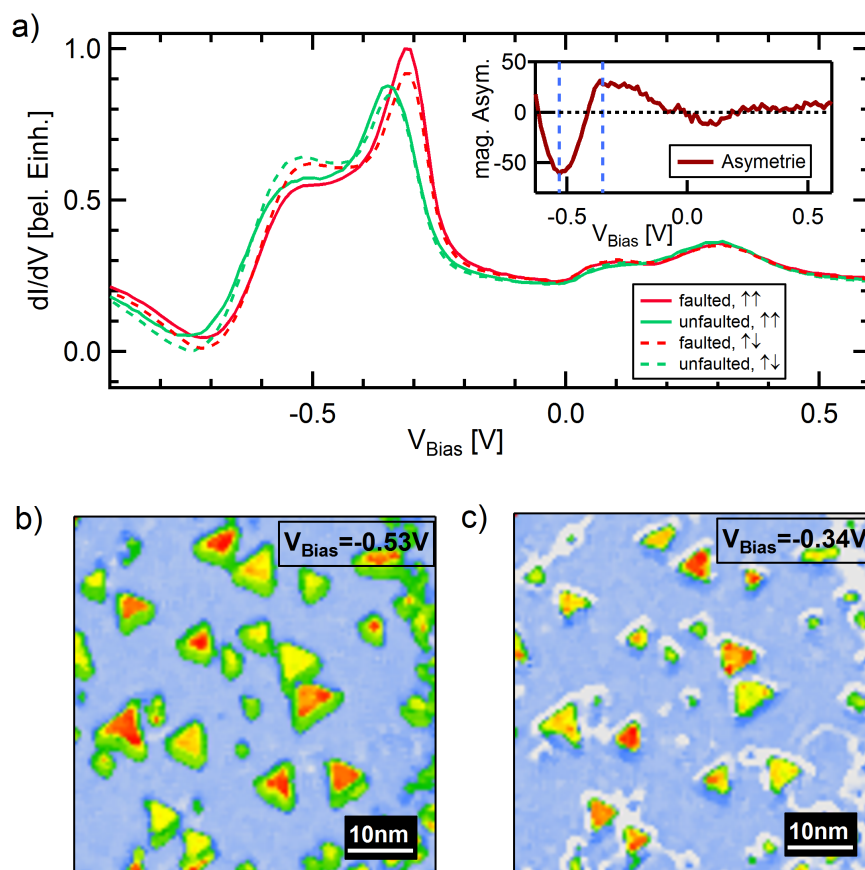


Abbildung 4.2: a): spinaufgelöste  $dI/dV$ -Spektren (offene Regelschleife) von Co-Inseln auf Cu(111) ( $V_{stab} = 0.6$  V,  $I = 400$  pA,  $T = 7$  K). Für *faulted* und *unfaulted* Inseln wurden je zwei unterschiedliche Spektrentypen gefunden, denen unterschiedliche Magnetisierungen zugrunde liegen. Inset: magnetische Asymmetrie (siehe Text). b) und c):  $dI/dV$ -Karten bei b)  $-0.35$  V und c)  $-0.5$  V. Parallel zur Spitze magnetisierte Inseln erscheinen bei  $-0.35$  V rot, antiparallel magnetisierte gelb. Bei  $-0.5$  V kehrt sich diese Zuordnung um.

Grundlage von entsprechenden Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen nicht zu erwarten ist, da laut Rechnungen die Schulter nahe  $-0.5$  V genau wie der Peak bei  $\approx -0.3$  V Minoritätscharakter aufweist.<sup>1</sup> In diesem Zusammenhang muss allerdings berücksichtigt werden, dass für die Abbildung die Spinpolarisationen von Probe und Spitze relevant sind. Dementsprechend schlussfolgern die Autoren, dass die Kontrastumkehr nahe  $-0.5$  V auf eine Polarisationsumkehr der Spitze als Funktion der Spannung zurück zu führen ist. Da in den vorliegenden Messungen genau wie in [85] ein Cr-Spitze verwendet wurde ist es möglich, dass derselbe Effekt der Kontrastumkehr in Abb.4.2 zugrunde liegt.

<sup>1</sup>Die Charakteristik der Schulter bei  $-0.5$  V sollte daher der des Peaks bei  $-0.3$  V insofern entsprechen, als das eine Inselpolarisation die in hohem Signal bei  $-0.3$  V resultiert auch bei  $-0.5$  V ein hohes Signal aufzeigen sollte.

## 4.2 Spinaufgelöste Feldemissionsresonanzen

In diesem Kapitel soll der Einfluss unterschiedlicher Magnetisierungen der Co-Inseln auf FER untersucht werden. Dazu wurden, ähnlich wie im vorherigen Kapitel beschrieben, mit einem Rasterabstand von 5 Pixeln (ca. 0.5 nm) Spektroskopiekurven zusätzlich zur Topographie aufgezeichnet. Diesmal wurde jedoch der sog. „Dual-Modus“ der Spektroskopie verwendet. Hierbei wird jede Zeile des zu untersuchenden Ausschnitts zweimal abgerastert: Vorwärts (von  $x = x_0$  nach  $x = x_{end}$ ) und Rückwärts (von  $x = x_{end}$  nach  $x = x_0$ ). Für beide Richtungen können dabei unterschiedliche Spektroskopieparameter gewählt werden. In „Vorwärts“-Richtung wurden Spektren mit geschlossener Regelschleife von 0.6 V bis 10 V und in „Rückwärts“-Richtung Spektren von -0.2 V bis -0.9 V mit offener Regelschleife aufgezeichnet. Somit ist es möglich, die magnetische Orientierung der Inseln (aus Spektren in „Rückwärts“-Richtung) mit an derselben<sup>2</sup> Stelle gemessenen FER-Spektren („Vorwärts“-Richtung) zu verknüpfen.

In Abb.4.3a) ist der untersuchte Ausschnitt von 27 nm x 27 nm dargestellt. Einige kleine Co-Inseln (Kantenlänge  $k < 5$  nm) und zwei größere ( $k > 5$  nm) sind zu erkennen. Der effektiv auswertbare Bereich ist dabei auf die in Abb.4.3a) farbig dargestellten Flächen beschränkt. Dies ist auf zwei Faktoren zurück zu führen. Zum einen liegt eine Doppelspitze (siehe Anhang 7.3) vor, sodass alle Strukturen zweifach abgebildet werden. Die zweite Abbildung überlagert dabei die erste zum Teil und ist nach unten rechts versetzt. Für die beiden größten Co-Inseln in Abb.4.3a) wurde dies über gestrichelte und durchgezogene gelbe Linien verdeutlicht. Bei der Auswertung der Spektren mit offener Regelschleife zeigte sich, dass nur eine der beiden Teilspitzen einen deutlichen Spinkontrast zeigt. Darüber hinaus musste, um den Einfluss von Randeffekten zu minimieren [13, 11], zudem der Rand der Inseln von der Analyse ausgeschlossen werden.

In Abb.4.3b) sind die über den farbigen Flächen in a) gemittelten  $dI/dV$ -Spektren dargestellt. Im Spannungsbereich von ca. 5 V bis 10 V zeigt sich ein oszillatorisches Verhalten. Die einzelnen Peaks stellen dabei die schon aus Kap.3 bekannten Feldemissionsresonanzen dar. Beginnend mit der ersten bei  $\approx 5$  V werden die FER fortlaufend nummeriert. Im Inset finden sich Spektren, die mit offener Regelschleife aufgezeichnet wurden und so, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, eine Zuordnung der Magnetisierungsrichtung erlauben. Die kleine horizontale Verschiebung der beiden  $d$ -Peak Maxima nahe -0.4 V um ca. 30 mV gegeneinander ist dabei auf leicht unterschiedliche Inselgrößen zurückzuführen [13].

Beim Vergleich der FER-Spektren beider Inseln fällt auf, dass diese sehr gut durch einen konstanten horizontalen Versatz von ca. 60-70mV miteinander zur Deckung gebracht werden können (siehe in Abb.4.3c)). In Kap.3 wurde bereits gezeigt, dass eine solche Verschiebung als lokaler Unterschied in der Austrittsarbeit interpretiert werden kann. Der Übersichtlichkeit halber soll an dieser Stelle nochmals an den Zusammenhang zwischen FER-Nummer „n“ und Spannung  $V_n$  (Gl.3.1 in Kap.3.1) erinnert werden. Dabei gilt für die höheren FER [100]:

<sup>2</sup>Ein eventueller verbleibender lateraler Versatz aufgrund von Piezo-Drift oder -Creep wurde bei der Auswertung korrigiert.

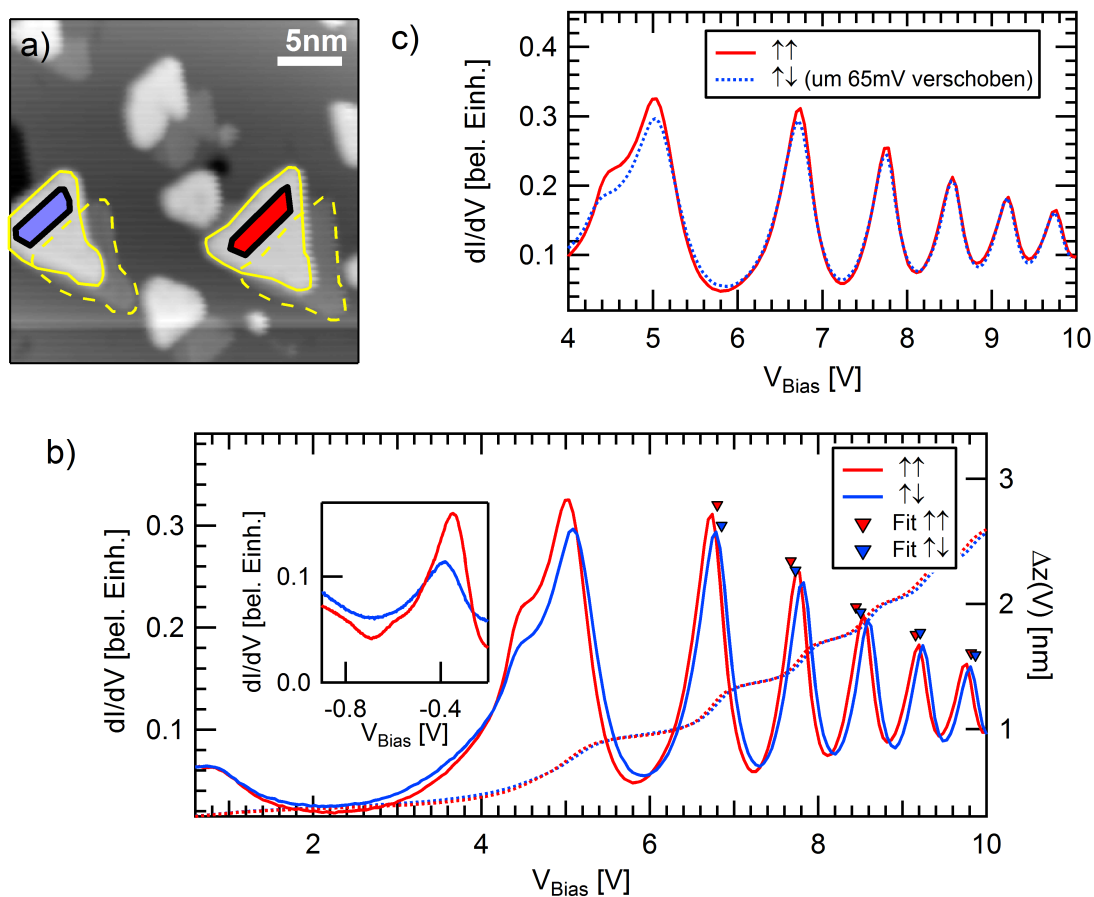


Abbildung 4.3: a): STM-Topographie-Aufnahme dreieckiger Co-Inseln auf Cu(111) ( $V_{Bias} = 0.6$  V,  $I = 400$  pA,  $27$  nm x  $27$  nm). Die durch die Doppelspitze verursachte zweimalige Abbildung ist anhand der beiden größten Co-Inseln illustriert (gelbe Linien). Aufgrund dieser Doppelspitze ist der auswertbare Bereich begrenzt (rote und blaue Fläche). b): gemittelte FER-Spektren auf der parallel (rot) und antiparallel (blau) magnetisierten Insel. Rote und blaue Pfeile repräsentieren simulierte FER-Peakpositionen entsprechend eines einfachen Dreieckspotentials (siehe Text). Die zugehörigen  $\Delta z(V)$  Kurven sind gepunktet dargestellt. c) Durch eine horizontale Verschiebung von  $\approx 65$  mV können die Spektren von parallel und antiparallel magnetisierten Inseln gut in Übereinstimmung gebracht werden.

$$V_n = \phi + \left( \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left( \frac{e^2 F^2 \hbar^2}{m_e} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left( n - \frac{1}{4} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (4.1)$$

Anhand von Gl.4.1 ist ersichtlich, dass die Energielage der FER ebenfalls von der Feldstärke  $F$  abhängig ist. Im Gegensatz zur Austrittsarbeit  $\phi$  geht  $F$  allerdings potenziert in Gl.4.1 ein, sodass unterschiedliche Feldstärken als Erklärung für den beobachteten konstanten Versatz unwahrscheinlich erscheinen. Um dies zu verifizieren, wurden die Positionen der höheren FER ( $n > 1$ ) für beide Magnetisierungsrichtungen über Gl.4.1 simuliert. Im ersten Schritt wurden sowohl  $\phi$  als auch  $F$  als freie Parameter verwendet, für  $m_e$  wurde 1 als Wert angenommen. Die Simulation ergab dabei einen Austrittsarbeitsunterschied von  $\Delta\phi = 52 \text{ mV}$ . Die zugehörigen, simulierten Positionen der FER sind in Abb.4.3b) als rote und blaue Pfeile eingetragen.

Um den Einfluss unterschiedlicher Feldstärken dem unterschiedlicher Austrittsarbeiten gegenüber zu stellen, wurden in einem zweiten Schritt erneut die Positionen der FER über Gl.4.1 simuliert, diesmal jedoch mit nur einem freien Parameter,  $\phi$  oder  $F$ .<sup>3</sup>

In Abb.4.4 ist die Differenz der FER-Peakpositionen unterschiedlich magnetisierter Inseln aufgetragen: Kreuze repräsentieren dabei die Differenz experimenteller Daten, Dreiecke und Kreise die Differenz simulierter Daten mit konstantem Feld (rote Dreiecke) bzw. konstanter Austrittsarbeit (blaue Kreise). Für die experimentellen und die über Simulation mit konstantem Feld ermittelten Peakpositionen ergibt sich eine annähernd konstante Differenz. Aufgrund der  $F^{2/3}$  Abhängigkeit (siehe Gl.4.1) kann die Simulation mit variablem Feld erwartungsgemäß die konstante Differenz der Peakpositionen nicht reproduzieren (siehe Abb.4.4). In Übereinstimmung mit Ref.[122] legt dieses Ergebnis nahe, dass Unterschiede in der lokalen Austrittsarbeit die wahrscheinlichere Erklärung für die beobachtete Verschiebung der spinaufgelösten FER-Spektren sind.

An dieser Stelle muss jedoch erwähnt werden, dass prinzipiell für die Verschiebung der FER-Spektren auch noch weitere Ursachen möglich sind. So ist bekannt, dass z. B. die Inselgröße oder auch die Anwesenheit von Defekten (vor allem Adsorbaten, [20, 120]) Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Inseln haben kann. Auf den Einfluss leicht unterschiedlicher Inselgrößen auf  $dI/dV$ -Daten mit offener Regelschleife (Inset von Abb.4.3b)) wurde in diesem Kapitel bereits eingegangen. Ergänzend sei an dieser Stelle noch hinzugefügt, dass der  $d$ -Peak der antiparallel magnetisierten Insel (in Bezug zur parallel magnetisierten Insel) eine Verschiebung zeigt, die mit etwa 30 mV in Richtung niedrigere Energie nur halb so groß ist wie der Versatz der FER-Spektren (ca.65 mV) und zudem in die entgegengesetzte<sup>4</sup> Richtung vorliegt. Unterschiedliche Inselgröße als Ursache der Verschiebung der FER-Spektren kann daher ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus ist anhand des Insets von Abb.4.3b) zu erkennen, dass der charakteristische  $d$ -Peak auf beiden Inseln an der zu erwartenden (Energie-)Position vorliegt und zudem deutlich ausgeprägt ist - Beobachtungen, die gegen eine signifikante Defektkontamination sprechen. So-

<sup>3</sup>Für den anderen, jeweils konstant gehaltenen Parameter wurde der Mittelwert für beide Inseln aus dem ersten Simulationsdurchlauf verwendet.

<sup>4</sup>Die FER-Spektren der antiparallel magnetisierten Insel sind (in Bezug zur parallel magnetisierten Insel) in Richtung höherer Energie verschoben.

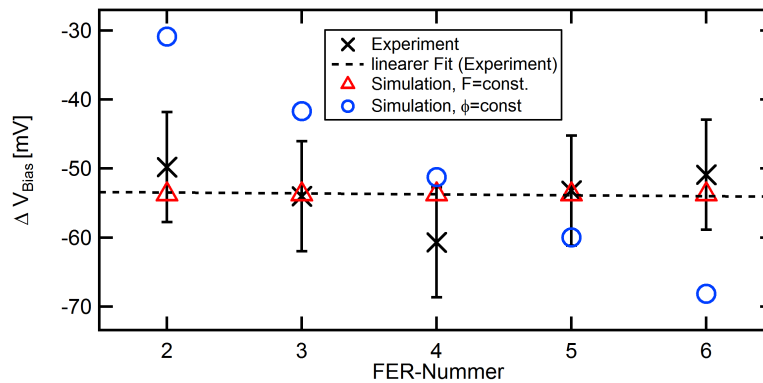


Abbildung 4.4: Differenzen der FER-Peakpositionen von parallel und antiparallel magnetisierten Inseln aus Experiment (Kreuz) und Simulation mit variabler Austrittsarbeit (Dreieck) und variablem Feld (Kreise). Die gestrichelte Linie stellt einen linearen Fit der experimentellen Differenzen der FER-Peakpositionen dar. Die beobachtete konstante Verschiebung der Peaks kann über eine veränderliche Austrittsarbeit korrekt, über ein veränderliches Feld jedoch nur ungenügend widergegeben werden. Die Fehlerbalken resultieren aus Ungenauigkeiten bei der Positionsbestimmung der experimentellen FER-Peaks über einen quadratischen Fit.

mit kann festgehalten werden, dass eine unterschiedliche Magnetisierung der Inseln als Ursache der Verschiebung der FER-Spektren zwar nicht die einzige mögliche Erklärung, jedoch die wahrscheinlichste darstellt. Alle folgenden Analysen basieren auf dieser Annahme.

### 4.3 Oberflächenpotentialunterschiede magnetisierter Co-Inseln

In Kap.3.2 wurde dargelegt, wie für die Si(111)-(5x2)-Au-Oberfläche (abgekürzt: 5x2) ein Modell des Oberflächenpotentials generiert werden kann, das die exakte Reproduktion aller FER-Peakpositionen im Rahmen einer numerischen Lösung der Schrödinger-Gleichung erlaubt. Im Folgenden soll diese Methodik nun auf unterschiedlich magnetisierte Co-Inseln erweitert werden. Im Anschluss wird die physikalische Ursache der Verschiebungen der FER-Spektren diskutiert. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Analyse der beobachteten Feinstruktur der ersten FER auf den Co-Inseln.

Potentialvariationen mit Periodenlängen ähnlich dem Spitzen-Probenabstand (wenige nm), klingen nichtlinear ins Vakuum ab, wie am Beispiel der Si(111)-(5x2)-Au Oberfläche gezeigt wurde (Kap.3.2). Bei den Co-Inseln auf Cu(111) liegt im Grunde eine ähnliche Situation vor: das Oberflächenpotential der wenige nm großen Co-Inseln unterscheidet sich (je nach Magnetisierung) voneinander und von dem des Kupfers. Für eine exakte Reproduktion aller Peakpositionen muss dieser Umstand natürlich beim Erstellen eines Modellpotentials berücksichtigt werden. Speziell für die Simulation der niedrigen FER ist daher ein linearer Potentialverlauf gemäß Gl.4.1 ungeeignet. Im Gegensatz zu Kap.3.2 kann hier jedoch die Variation des Potentials nicht über den 1. Fourierkoeffizienten einer periodischen Potentialmodulation genähert werden, da weder die Größe der Inseln noch ihr mittlerer Abstand konstant ist. Eine analytische Lösung der

Laplace-Gleichung wie in Kap.3.2 ist daher nicht möglich. Allerdings ist die Randbedingung für große Abstände senkrecht zur Oberfläche nach wie vor gültig: Potentialunterschiede müssen für  $z \rightarrow \infty$  verschwinden. Diese Forderung kann über ein exponentielles Abklingen des Potentials in  $z$ -Richtung genähert werden. Dass dieser Ansatz realistisch ist, zeigt eine numerische Lösung der Laplace-Gleichung (siehe Anhang 7.5).

Ähnlich zu Kap.3.2 ist es so möglich, ein Modell des Oberflächenpotentials zu erzeugen, welches sich jedoch in einigen Punkten von dem für 5x2 verwendeten unterscheidet. So ist die Abklingkonstante des exponentiellen Anteils des Potentials nun ein eigener Fitparameter. Zudem strebt das Oberflächenpotential über den Co-Inseln für großes  $\Delta z$  einem Mittelwert aus Austrittsarbeit der beiden Inseln und dem Cu-Substrat entgegen. Diese mittlere Austrittsarbeit setzt sich dabei aus einem gewichteten Mittel der Festkörperwerte von Cu ( $\phi_{Cu(111)} = 4.93$  eV [123]) und Co ( $\phi_{Co} = 5.2$  eV [124]) zusammen. Der Wichtungsfaktor entspricht der prozentualen Bedeckung der Cu-Oberfläche mit Co. Unter der Annahme, dass die Co-Inseln aus drei ML aufgebaut sind (siehe Kap.2.5), ergibt sich bei einer aufgedampften Co-Menge von 0.6 ML somit eine Co-Oberflächenbedeckung von ca. 20% und damit eine mittlere Austrittsarbeit der Probe von 4.98 eV. Für die Austrittsarbeit der Chrom-Spitze wurde der Wert  $\phi_{Cr} = 4.5$  eV verwendet [125].

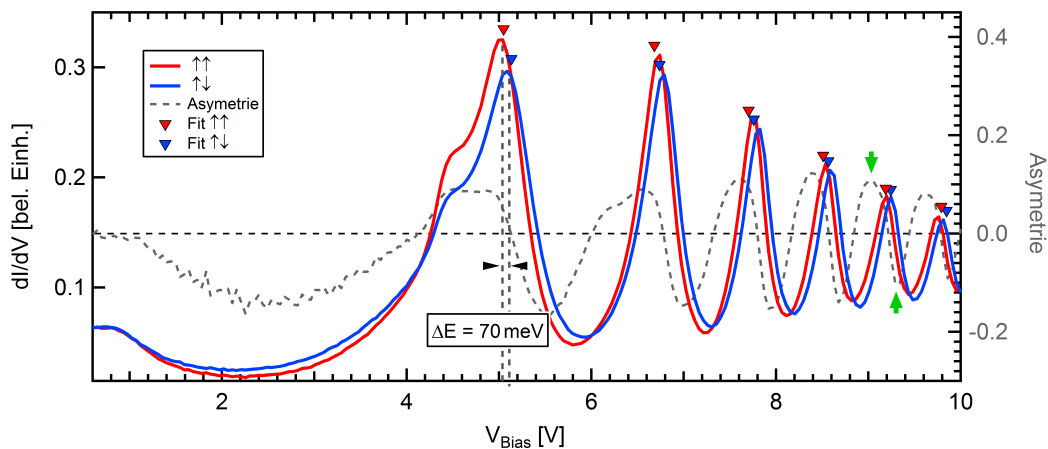


Abbildung 4.5: FER-Spektren und numerische Simulation der Peakpositionen (rote und blaue Dreiecke). Das Experiment liefert für die 1. FER eine Verschiebung  $\Delta E$  von parallel und antiparallel magnetisierten Inseln von 70 meV. Als gestrichelte Linie ist die Asymmetrie beider Spektren aufgetragen. Grüne Pfeile markieren beispielhaft Spannungen, zwischen denen Kontrastumkehr erwartet werden kann.

Für dieses Potential wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für jede Spannung numerisch gelöst. Der resultierende Fit liefert die in Abb.4.5 als Dreiecke eingetragenen Peakpositionen. Die Abweichungen zu den gemessenen FER-Positionen betragen dabei nur wenige 10 mV. Der Potentialverlauf für beide Inseln bei 5.05 V Probenspannung (Mittelwert der 1. FER-Spannungen) ist in Abb.4.6 dargestellt. In Anlehnung an die Analyse auf 5x2 (siehe Kap.3.2) kann über den mittleren Erwartungswert

$$\langle z \rangle = (\langle z_{\uparrow\uparrow} \rangle + \langle z_{\uparrow\downarrow} \rangle) / 2 = 2.7 \text{ \AA}$$

der 1. FER ein Unterschied von 75 meV beider Potentiale an der Position  $\langle z \rangle$  gefunden werden (siehe Inset von Abb.4.6). Dieser ist in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Verschiebung der 1. FER von 70 meV (siehe Abb.4.5).

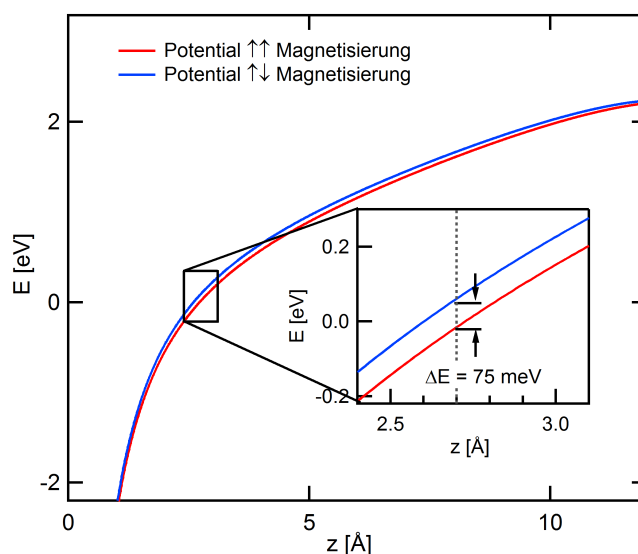


Abbildung 4.6: Verlauf des Modellpotentials über unterschiedlich magnetisierten Inseln für 5.05 V. Der mittlere Erwartungswert  $\langle z \rangle$  der 1.FER ist als gestrichelte vertikale Linie eingetragen. An dieser Stelle liefert die Simulation einen Unterschied von 75 meV für das LOP beider Inseln.

Analog zu den Spektren in Abb.4.2 kann auch für die FER die magnetische Asymmetrie bestimmt werden. In Abb.4.5 ist diese als gestrichelte Linie dargestellt. Es zeigt sich, dass selbst für die höchsten gemessenen FER zwischen 9 V und 10 V noch eine deutliche magnetische Asymmetrie vorliegt. Grüne Pfeile in Abb.4.5 deuten auf Maxima in der Asymmetrie mit entgegengesetztem Vorzeichen bei 9.1 V und 9.3 V.  $dI/dV$ -Karten bei diesen Spannungen sind in Abb.4.7a) und b) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist eine Kontrastumkehr innerhalb des auswertbaren Bereichs auf den Inseln (rot umrahmt): während bei 9.1 V die antiparallel magnetisierte Insel (links) dunkler erscheint als die parallel magnetisierte (rechts), kehrt sich dieser Kontrast bei 9.3 V um. Dies zeigt, dass selbst bei relativ hohen Spannungen die topographischen und magnetischen Eigenschaften der Inseln noch messbar sind.

Gleichzeitig verdeutlicht diese Beobachtung das Potential von FER-Messungen als Sonde für Spinpolarisation: für die Co-Inseln zum Beispiel kann anstelle der Verschiebung des  $d$ -Zustandes nahe -0.3 V (Spitzen-Probenabstand typischer Weise  $\ll 1$  nm) bei sonst ähnlichen Tunnelparametern auch die Verschiebungen von FER nahe 10 V (Spitzen-Probenabstand ca. 2-3 nm, siehe Abb.4.3b)) als Indikator für unterschiedliche Inselmagnetisierungen verwendet werden. Aufgrund des vielfach höheren Spitzen-Proben Abstandes sind darüber hinaus bei Messungen in diesem Spannungsbereich deutlich höhere Scangeschwindigkeiten, z. B. bei  $dI/dV$ -Karten mit



aktiver Regelschleife möglich. Zur experimentellen Überprüfung der so erreichbaren Geschwindigkeiten sind allerdings zusätzliche Messungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt wurden.

Anders als die beiden großen Inseln zeigen die kleineren in Abb.4.7 keine erkennbare Kontrastumkehr. Um dies zu verstehen, muss berücksichtigt werden, dass jede Co-Insel einen ca. 2 nm breiten Randbereich besitzt, der sich durch eine andere (spinpolarisierte) elektronische Struktur auszeichnet [86]. Für alle kleineren Inseln in Abb.4.7 gilt jedoch, dass diese eine laterale Breite von  $\leq 5$  nm aufweisen und dementsprechend praktisch ausschließlich aus Randbereich bestehen. Die Beobachtung einer Kontrastumkehr im inneren Inselbereich wie bei den beiden größeren Inseln ist daher von vornherein ausgeschlossen.

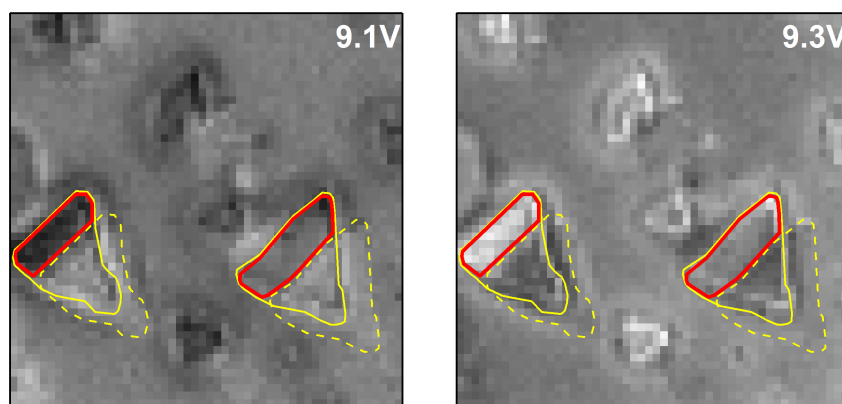


Abbildung 4.7: Kontrastumkehr in  $dI/dV$ -Karten bei hohen Spannungen: Links: 9.1 V, rechts: 9.3 V ( $I = 400$  pA, siehe Abb.4.5 „grüne Pfeile“). Bei 9.1 V erscheint die linke Insel innerhalb des rot markierten Bereiches dunkler als die rechte, wohingegen bei 9.3 V die rechte Insel dunkler als die linke erscheint.

Die oben beschriebene Kontrastumkehr zwischen 9.1 V und 9.3 V erscheint auf den ersten Blick überraschend, denn für die höheren FER ist der Spitzen-Probenabstand deutlich größer als für die niedrigeren. Analog zu 5x2 wäre ein schnelles Ausgleichen der Potentialunterschiede in  $z$ -Richtung zu erwarten. Allerdings strebt über 5x2 das Oberflächenpotential bei steigendem  $z$  einem Mittelwert aus  $\phi_{SiHc}$  und  $\phi_{AuSi}$  entgegen. Bei dem hier untersuchten System muss jedoch noch das Substrat berücksichtigt werden: Mit steigendem  $z$  nähert sich das Potential nicht einem Mittelwert aus den Potentialen unterschiedlich magnetisierter Co-Inseln, sondern dem Mittelwert aus Inseln und Substrat. Dies hat erheblichen Einfluss auf die  $z$ -abhängigen Potentialunterschiede von parallel und antiparallel magnetisierten Inseln. In Abb.4.8a) ist der Potentialverlauf über unterschiedlich magnetisierten Co-Inseln für  $V_{Bias} = 0$  V dargestellt. Der Bildladungsanteil wurde zur Verdeutlichung weggelassen. Es zeigt sich ein exponentieller Abfall für beide Inseln, wobei die Abklingkonstanten, anders als bei benachbarten SiHc- und AuSi-Ketten in Kap.3.2, dasselbe Vorzeichen haben. Dementsprechend offenbart ein Vergleich der Differenz der modellierten Oberflächenpotentiale der beiden Co-Inseln (Abb.4.8b), grau) mit der Potentialdifferenz zwischen SiHc- und AuSi-Ketten auf 5x2 (Abb.4.8b)), grün),

dass die Potentialunterschiede nahe der Oberfläche auf 5x2 zwar sehr viel höher sind, aber auch in  $z$ -Richtung deutlich schneller abfallen. Dies hat zur Folge, dass für  $z > 1$  nm die Potentialdifferenz der Co-Inseln sogar größer ist als die auf 5x2. Da speziell für die Energielage der höheren FER das Potential in einiger Entfernung zur Oberfläche relevant wird, könnte dieser Umstand erklären, warum trotz sehr kleiner Potentialunterschiede auf Co-Inseln nahe der Oberfläche auch für höhere FER noch eine Verschiebung vorhanden ist. Die im Experiment beobachtete, nahezu konstante Verschiebung der FER-Peaks kann somit als Konsequenz von kleinen, sich vergleichsweise langsam ausgleichenden Potentialunterschieden in  $z$ -Richtung verstanden werden.

Eine ähnliche, weitgehend konstante Verschiebung von FER-Peaks wurde auch auf benachbarten Probenbereichen von Fe(110), welche parallel bzw. antiparallel zur Spitze magnetisiert sind, beobachtet [126]. Auch auf Fe(110) zeigt sich kein signifikantes Abklingen dieser Verschiebung bei Erhöhung der Spannung. Als Erklärung verweisen die Autoren auf eine theoretische Studie an Fe(110) [122]. In dieser wird jenes Verhalten über eine stark erhöhte Austauschaufspaltung der FER-Zustände für hinreichend große elektrische Felder zwischen Spitze und Probe erklärt.

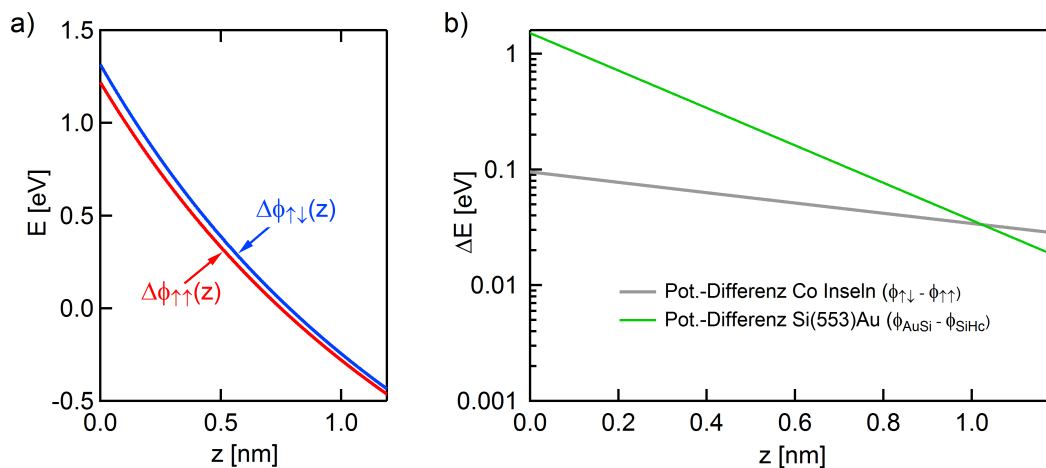


Abbildung 4.8: a) Spinabhängige Anteile des Modellpotentials über unterschiedlich magnetisierten Co-Inseln inklusive des Kontaktpotentials zwischen Spitze und Probe. Für beide Inseln liegt ein exponentieller Abfall des Potentials in  $z$ -Richtung vor. Im Gegensatz zum LOP auf 5x2 (Kap.3.2) haben die Abklingkonstanten hier für beide Inseln dasselbe Vorzeichen. b) Potentialdifferenzen (ohne Bildladungsanteile) der SiHc- und AuSi-Ketten der Si(111)-(5x2)-Au Oberfläche (grün) und unterschiedlich magnetisierter Co-Inseln (grau). Potentialunterschiede auf 5x2 sind zwar größer, klingen jedoch auch schneller in  $z$ -Richtung ab.

Die Autoren zeigen weiterhin, dass dieser Effekt bei einer Feldstärke von ca.  $0.35 \text{ eV/\AA}$  sogar zu einer vergleichbaren magnetischen Aufspaltung von 2. und 1. FER führen kann (Punkt „A“ in Abb.4.9). Allerdings deuten die Resultate der Rechnungen eher auf eine Abnahme der Aufspaltung für die höheren FER ( $n > 2$ ) hin, siehe Abb.4.9. Das letzte Resultat deckt sich dabei jedoch weder mit den Beobachtungen dieser Arbeit noch mit den experimentellen Ergebnissen auf Fe(110) [126].

Darüber hinaus deuten die Autoren darauf hin, dass eine Spinaufspaltung des oberen Endes der Energielücke der Fe(110) Oberfläche ebenfalls einen Einfluss auf die Energielagen der FER haben könnte. FER mit Energien nahe bzw. oberhalb der Energielücke würden dann teilweise an Zustände des Substrates koppeln, sodass im Falle von unterschiedlicher Zustandsdichte von Spin-up und Spin-down eine Verschiebung der FER-Energielagen je nach Inselmagnetisierung denkbar wäre. Die Bandstruktur von Co-Inseln auf Cu(111) im für die FER relevanten Energiebereich (5-10 eV über  $E_{Fermi}$ ) ist jedoch bislang nicht ausreichend untersucht, um diesen Ansatz direkt auf das System Co/Cu(111) zu übertragen.

Bandstrukturrechnungen für den Co-Festkörper, für Energien weit oberhalb der Fermienergie, zeigen allerdings ein ausgeprägtes Gap bis ca.  $E_F + 6$  eV sowohl für Majoritäts- als auch Minoritätsladungsträger [127]. Die Gap-Kante weist dabei Spinpolarisation auf, was die Vermutung zulässt, das auch für die Co-Inseln auf Cu(111) die FER-Positionen von der unbesetzten Festkörper-Bandstruktur beeinflusst sein könnten. Da dieser Umstand in den hier durchgeführten Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt wurde, können die verbleibenden Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten FER-Positionen eventuell darin begründet sein.

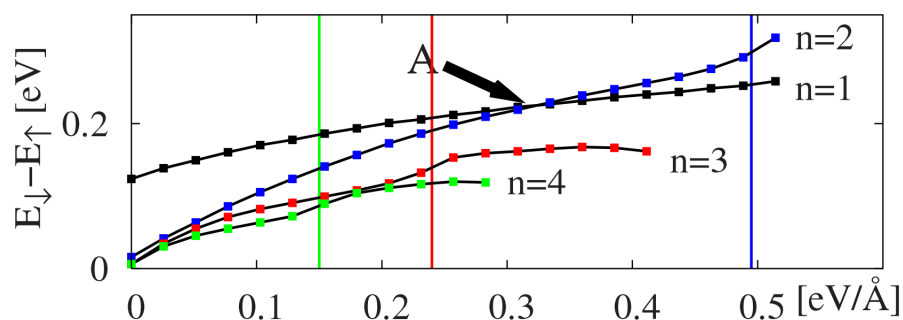


Abbildung 4.9: Simulierter Energieunterschied zwischen Majoritäts- und Minoritäts-FER-Zuständen von Fe(110), aufgetragen über der Feldstärke. Außer für den  $n = 2$  Zustand bei hohen Feldern nimmt die Aufspaltung mit steigender FER-Nummer ab. Aus [122].

Andere theoretische Arbeiten zu spinaufgelösten FER sind bis dato in der Literatur kaum zu finden. Es existieren allerdings Studien zu den verwandten spinaufgelösten Bildladungszuständen. Ein Vergleich zeigt jedoch, dass sich die hier beschriebene, konstante Verschiebung der FER-Positionen deutlich von dem schnellen Abklingen der Aufspaltung entsprechend  $1/n^3$  bei magnetisch aufgespaltenen Bildladungszuständen [128] unterscheidet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Bildladungszustände mit steigender Ordnung immer dichter nahe der Vakuumenergie sammeln. Der asymptotisch verschwindende Anstieg des Bildladungspotentials führt dabei zu immer kleiner werdenden Energieunterschieden zwischen den magnetisch aufgespaltenen Bildladungszuständen [126].

Trotz dieser Unterschiede im Verhalten könnte der zugrunde liegende Mechanismus für die Verschiebung von spinpolarisierten FER- und Bildladungszuständen ähnlich sein. Im Fall von letzteren wird häufig die Austauschaufspaltung der Festkörper-Bandlückenkanten als Ursache der unterschiedlichen Energielagen der Bildladungszustände angeführt [129, 130, 131]. Zur Verdeutlichung dieses Ansatzes ist in Abb.4.10 ein schematisches Potentialdiagramm für spin-

aufgespaltene Bildladungszustände der Ni(111) Oberfläche dargestellt.

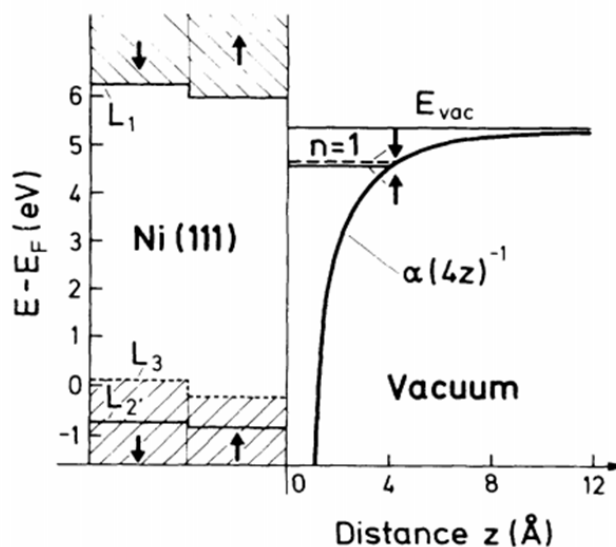


Abbildung 4.10: Schematisches Potentialdiagramm für Bildladungszustände auf Ni(111). Die Spinaufspaltung der Festkörper-Bandlücke bewirkt eine leichte Energieverschiebung des  $n = 1$  Bildladungszustandes. Aus [130].

Zu erkennen ist, dass die Kristallpotentialbarrieren für Spin-up und Spin-down energetisch gegeneinander verschoben sind. Die resultierende Aufspaltung des im Gap befindlichen  $n = 1$  Bildladungszustandes in der Größe von mehreren 10 mV ist angedeutet. Ein ähnlicher Effekt ist ebenfalls für die FER denkbar. Im Gegensatz zur weiter oben beschriebenen möglichen Kopplung der FER an die unbesetzte Festkörper-Bandstruktur, erlaubt dieser Ansatz auch eine Erklärung der FER-Verschiebung für den Fall, dass keine direkte Kopplung vorhanden ist, die FER also innerhalb der Bandlücke der Co-Inseln liegen.

Die beiden vorgeschlagenen Szenarien schließen sich jedoch nicht gegenseitig aus, sodass es durchaus denkbar ist, dass über eine Kombination beider (je nach Energielage der FER relativ zu den Bandkanten) die Spinaufspaltung für das gesamte FER-Spektrum erklärbar ist. Gestützt wird dieser Ansatz von aktuellen Modellen zur Beschreibung der Energielage spinaufgespalteener Bildladungszustände, denn auch für diese werden beide Effekte berücksichtigt [132]. Für weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung wären spinaufgelöste Daten<sup>5</sup> der Bandstruktur des Systems Co/Cu(111) im für die FER relevanten Energiebereich äußerst hilfreich.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es alternativ zum soeben beschriebenen Modell auch denkbar wäre, dass ein Zeeman-Effekt entsprechend  $\Delta E = \mu_B \cdot \left| \vec{B}_z \right| \cdot g$  ( $\mu_B$  = Bohrsches Magneton,  $g$  = Landree-Faktor) für die beobachtete Verschiebung  $\Delta E$  der Spektren verantwortlich ist. Bei einem maximalen  $g$ -Faktor von 2 (nur Spin-Magnetismus) wäre für eine solche Verschiebung ein B-Feld von ca. 600 T unmittelbar über der Co-Insel nötig. Nähert man die Co-Inseln als einen homogen, entlang der Achse magnetisierten Zylinder (Höhe  $h$ , Radius  $r$ ), so kann das B-Feld in der Entfernung  $d$  entlang der Achse senkrecht zur Insel berechnet werden

<sup>5</sup>Solche Informationen können beispielsweise über inverse Photoemissions-Spektroskopie (IPS) gewonnen werden.

über (Details siehe Anhang 7.6):

$$B = \frac{\mu_0 M_r}{2} \left( \frac{d+h}{\sqrt{r^2 + (d+h)^2}} - \frac{d}{\sqrt{r^2 + d^2}} \right) \quad (4.2)$$

$M_r$  stellt dabei die Remanenzmagnetisierung,  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante dar. Man erkennt, dass  $\forall d, h > 0$  gilt:  $B \leq M_r \mu_0$ . Über das Verhältnis von Remanenzmagnetisierung zu Sättigungsmagnetisierung  $M_r \leq M_s$  kann darüber hinaus für das B-Feld abgeschätzt werden:  $B \leq \mu_0 \cdot M_s$ . Wird für  $M_s$  der Wert für den Co-Festkörper verwendet (1350 kA/m [133]), gilt im Rahmen dieser Näherung für das B-Feld oberhalb der Co-Insel:  $B \leq 1.7 \text{ T} \ll 600 \text{ T}$ , sodass ein Zeeman-Effekt unwahrscheinlich erscheint. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass der hier verwendete Festkörperwert für  $M_s$  unter Umständen kleiner ist als der von Nanostrukturen. Hinweise darauf geben Messungen des magnetischen Momentes pro Atom von  $\text{Co}_n$ -Clustern. So wurden für freie Cluster Werte von  $\sim 3\mu_B/\text{Atom}$  (für  $n=20$  Cluster [134]) bzw.  $\sim 2\mu_B/\text{Atom}$  (für  $n=200$  Cluster [135]) gefunden. Verglichen mit Werten für den Co-Festkörper ( $\sim 1.7\mu_B/\text{Atom}$ ) sind dies Änderungen um einen Faktor  $\sim 1.7$  bzw.  $\sim 1.2$ . Unter der Annahme, dass die Sättigungsmagnetisierung proportional zum atomaren magnetischen Moment ist, heißt das, dass selbst wenn  $M_s$  hier um einen Faktor 2 unterschätzt wurde, die zu erwartenden B-Felder nach wie vor deutlich kleiner sind als 600 T.

Abschließend soll nun die eingangs bereits erwähnte Feinstruktur der 1. FER näher untersucht werden. In Abb.4.11 sind dazu die ersten FER der beiden Inseln und des Cu-Substrates dargestellt. Gut zu erkennen ist eine Schulter bei ca. 4.5 V für die 1. FER beider Co-Inseln. Wie bereits im Kap.3.3 dargelegt, kann eine solche Feinstruktur durch den Einfluss benachbarter Strukturen entstehen. Die benachbarte Struktur der Co-Inseln stellt in diesem Fall das Cu-Substrat dar. Zur weiteren Analyse wurde über einen Fit mit zwei Lorenz-Kurven, inklusive eines Versatzes in  $y$ -Richtung, der Verlauf der 1. FER auf den Co-Inseln reproduziert. Die Lage des Maximums der energetisch niedrigeren Kurve wurde dabei zu 4.47 V bzw. 4.45 V für  $\uparrow\uparrow$  bzw.  $\uparrow\downarrow$  Inselmagnetisierung ermittelt. Der Mittelwert dieser beiden Spannungen ist als gestrichelte vertikale Linie in Abb.4.11 eingetragen und stimmt gut mit dem Maximum der 1. FER auf dem Cu-Substrat überein. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die niederenergetische Schulter nahe 4.5 V von einer teilweisen Überlagerung der 1. FER der Co-Inseln mit der 1. FER des Cu-Substrates stammt.

Dabei ist zu vermuten, dass die Überlagerung maßgeblich in Richtung parallel zur Oberfläche erfolgt. Um dies zu verifizieren, sind jedoch zusätzliche Messungen an großen Co-Inseln nötig, um so direkt zu überprüfen, ob die Feinstruktur der 1. FER nur nahe am Rand der Co-Insel oder auch in ihrer Mitte zu beobachten ist.<sup>6</sup> Ersteres würde eine Überlagerung mit FER des Substrates parallel zur Oberfläche, letzteres senkrecht zur Oberfläche (durch die Co-Inseln hindurch) bedeuten.

<sup>6</sup>Aufgrund des limitierten auswertbaren Bereiches (siehe Abb.4.3a)) ist eine derartige Vergleichsmessung an den hier untersuchten Inseln nicht aussagekräftig.

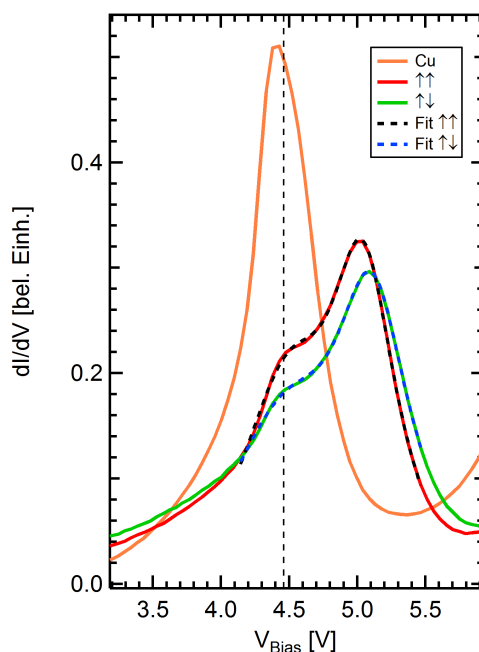


Abbildung 4.11: Vergleich der 1. FER auf parallel und antiparallel magnetisierten Co-Inseln (rot und grün) und Substrat (orange). Gestrichelte Linien stellen einen Fit der 1. FER auf den Co-Inseln mit einem doppelten Lorentzpunkt dar. Die gestrichelte Linie zeigt die aus dem Fit gewonnene Position des 1. Lorentzpulses an.

#### 4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse auf Co-Nanoinseln

Im ersten Teil des Kapitels wurde anhand von Topographie- und Spektroskopiemessungen an Co-Inseln auf Cu(111) die Spinsensitivität der Messapparatur verdeutlicht. Anschließende spinaufgelöste FER-Messungen am selben System offenbarten eine Verschiebung der FER-Spektren auf unterschiedlich magnetisierten Inseln. Mit Hilfe eines einfachen Dreieckspotentialmodells konnte ein Feldeffekt als Ursache dieser Verschiebung ausgeschlossen werden. Ein Vergleich von Inseln unterschiedlicher Magnetisierung lieferte einen Unterschied im Oberflächenpotential von ca. 70 meV in einem Abstand von  $\approx 3 \text{ \AA}$  senkrecht zur Oberfläche. Mit Hilfe eines ähnlichen Potentialmodells wie im Kap.3.2 war es möglich alle gemessenen FER-Peakpositionen zu reproduzieren. Trotz vergleichsweise kleiner Potentialunterschiede über den Inseln wurde ein im Verhältnis zu 5x2 deutlich langsames Abklingen der Oberflächenpotentialunterschiede in Richtung Vakuum beobachtet, was auf den Einfluss des Substrates zwischen den Inseln zurückgeführt wurde.

Dieses langsame Abklingen motiviert die Idee einer neuen, auf FER-Messungen basierenden Spin-Kartierungs Methode. Unter Ausnutzung der selbst in mehreren nm Entfernung senkrecht zur Oberfläche noch vorhandenen Potentialunterschiede könnte eine, im Vergleich zur Geschwindigkeit typischer spinpolarisierter STM-Messungen, schnelle Methode zur orts aufgelösten Untersuchung der Spinpolarisation realisiert werden.

Basierend auf einem Vergleich mit spinaufgespaltenen Bildladungszuständen wird vermutet, dass als physikalische Ursache der Potentialunterschiede unterschiedlich magnetisierter Inseln

die Austauschspaltung der Co-Bandlückenanten zu identifizieren ist.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass die Feinstruktur der 1. FER auf Co-Inseln den Einfluss des Cu-Substrats widerspiegelt.





## 5 Si(553)-Au: Phasenübergang auf atomaren Ketten

Im vorherigen Kapitel wurde die Technik für spinaufgelöste STM- bzw. STS-Messungen erarbeitet und an Co-Inseln auf Cu(111) demonstriert. Im folgenden Teil der Arbeit wird diese Technik auf die zur Si(111)-(5x2)-Au verwandte Si(553)-Au-Oberfläche angewandt. Die Motivation dafür ist, dass für die Si(553)-Au-Oberfläche seitens der Theorie magnetische Eigenschaften prognostiziert wurden. Da die atomare Komposition der Oberfläche keinerlei magnetische Elemente beinhaltet, ist dies eine außergewöhnliche und überraschende Vorhersage.

Tatsächlich zeigen bereits die ersten Messungen (siehe Kap.5.1) Signaturen, die bei oberflächlicher Betrachtung im Einklang mit den Vorhersagen der Theorie sind. Die anschließende Analyse offenbart jedoch, dass das beobachtete Verhalten nicht direkt magnetischen Eigenschaften der Oberfläche zugesprochen werden kann. Vielmehr lassen sich die Beobachtungen über eine, durch den Tunnelstrom induzierte, strukturelle Veränderung der Oberfläche erklären. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, ist die strukturelle Veränderung dabei transienter Natur und erlaubt Zugriff auf einen mit statischen Methoden nicht verfügbaren Materiezustand, vergleichbar mit der Erzeugung von Excimeren [136], photoinduzierten cis-trans-Isomeren in molekularen Systemen [137] oder hoch angeregten Clustern und Nanostrukturen [138, 139].

Die Gliederung dieses Kapitels ist wie folgt: nach einer Beschreibung des Phasenübergangs und der strukturellen Unterschiede der beteiligten Phasen wird die Strom- und Temperaturabhängigkeit des Übergangs untersucht. Darauf aufbauend wird ein Modell des zugrunde liegenden physikalischen Prozesses aufgestellt. Im Anschluss folgt eine detaillierte Analyse der dynamischen Eigenschaften des Phasenübergangs. Den Abschluss des Kapitels bildet ein Vergleich spektroskopischer Daten beider Phasen. Die in diesem Teil der Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Analysen wurden kürzlich publiziert ([121, P1] und [140, P2]).

### 5.1 Vergleich der Topographien von 1x3- und 1x2-Phase

Abbildung 5.1a) zeigt die STM-Topographie der Si(553)-Au-Oberfläche bei 60 K. Helle, vertikale Streifen mit einem Abstand von  $\approx 1.5$  nm können dabei als Si-Stufenkanten identifiziert werden [73]. Für hinreichend niedrige Tunnelströme (2 pA) zeigen die Stufenkanten helle Erhebungen mit einem Abstand von jeweils  $3a_{Si}$  ( $\approx 1.15$  nm) voneinander, sodass sich die auf dieser Oberfläche bereits mehrfach beobachtete 1x3-Periodizität ergibt [77, 9, 76, 78]. Wird dieselbe Stelle bei gleicher Temperatur, jedoch deutlich höherem Strom abgebildet (Abb.5.1b)), erfährt die Oberfläche eine (reversible) Reorganisation hin zu einer neuen Periodizität von 1x2. Es zeigt sich, dass diese 1x2- in Relation zur 1x3-Phase um ca.  $1 \text{ \AA}$  in Richtung der benachbarten Au-Kette auf derselben Terrasse versetzt ist. Auf die strukturellen Änderungen im Zusammenhang mit diesem Versatz wird in Kap.5.2 genauer eingegangen.

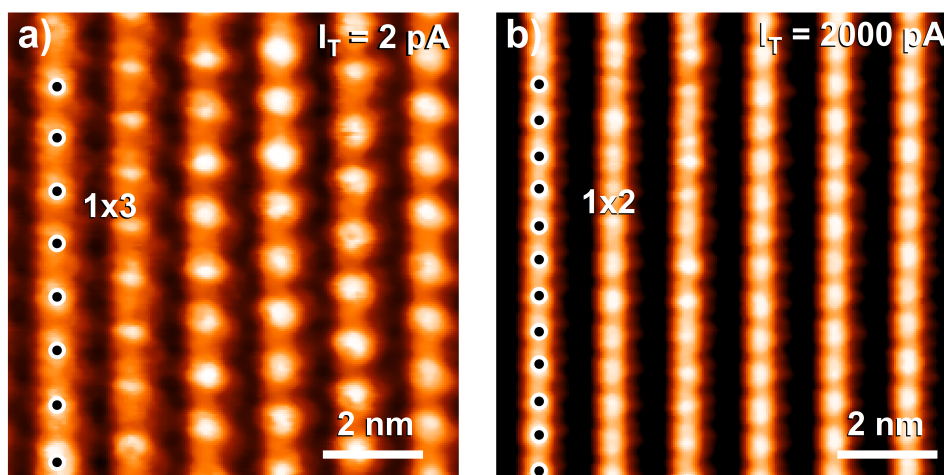


Abbildung 5.1: STM-Topographie ( $V_{bias} = 1 \text{ V}$ ) der Si(553)-Au-Oberfläche bei 60 K und unterschiedlichen Tunnelströmen. A) Bei  $I = 2 \text{ pA}$  zeigen die hellen Erhebungen entlang der Stufenkante eine 1x3-Periodizität. b) Derselbe Probenbereich bei  $I = 2 \text{ nA}$ . An der Stufenkante ist eine 1x2-Periodizität zu beobachten. Diese Bilder verdeutlichen das tunnelstromabhängige Erscheinungsbild der Oberfläche. Aus [121, P1]

Diese Messungen bestätigen nicht nur frühere Beobachtungen beider Periodizitäten nahe der Stufenkante [77], sondern legen nahe, dass (durch Variation des Tunnelstroms) zwischen beiden Phasen der Oberflächenrekonstruktion hin und her geschaltet werden kann. Darüber hinaus zeigt Abb.5.1, dass diese Änderung der Periodizität auf eher ausgedehnten Flächen beobachtet wird. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um einen lokalen Effekt handelt, der auf den Ort nahe der Spitze beschränkt ist.

Um den Phasenübergang genauer zu untersuchen sind in Abb.5.2 hochaufgelöste Topographie-Bilder einer einzelnen Stufenkante für verschiedene Ströme bei 60 K dargestellt. Wie in Abb.5.2a) zu sehen, besteht die 1x3-Struktur bei  $I = 3 \text{ pA}$  aus einer Abfolge heller Erhebungen mit alternierender (scheinbarer) Höhe. Überraschenderweise ändert sich schon für einen nur etwas höheren Strom von  $I = 10 \text{ pA}$  das Erscheinungsbild der Stufenkante hin zu einer 1x6-Periodizität. Zudem ist in Abb.5.2b) zu erkennen, dass die Korrugation dieses 1x6-Zustandes von der ursprünglichen 1x1-Periodizität der Stufenkante dominiert wird. Wie in Abb.5.2c) zu sehen, resultiert eine weitere Erhöhung des Stroms auf 2.1 nA in der Ausbildung einer deutlichen 1x2-Periodizität. Darüber hinaus ist in derselben Abbildung die Goldkette unterhalb der Stufenkante als Sequenz von weniger intensiven Erhebungen, welche ebenfalls 1x2-Periodizität aufweisen, zu erkennen. Diese 1x2-Periode der Au-Kette ist konsistent mit Beobachtungen der Literatur [141, 142, 77].

Die in Abb.5.2b) zu sehende 1x6-Periodizität ist dabei besonders interessant, denn in einer früheren theoretischen Veröffentlichung wurde für die Si(553)-Au-Oberfläche ein Grundzustand mit 1x6-Periodizität vorhergesagt [73]. Das außergewöhnliche an dieser Vorhersage ist, dass die 1x6-Periodizität aus der antiferromagnetischen Orientierung magnetischer Momente an jedem dritten Si-Stufenkantenatom resultieren soll (siehe Kap.2.4.3). In einer spinsensiti-

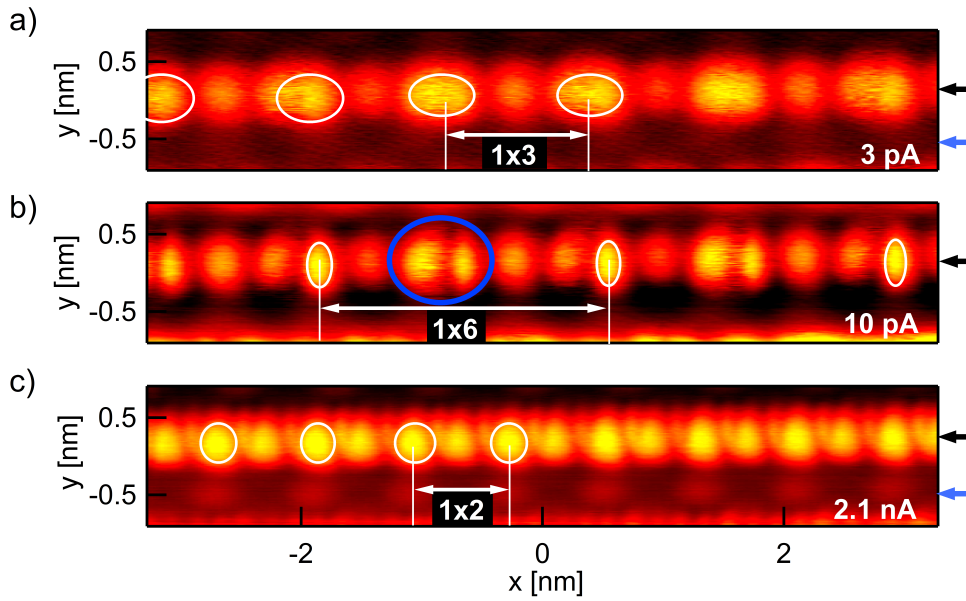


Abbildung 5.2: STM-Topographie Messungen ( $V_{bias} = 1$  V), 60K) einer einzelnen Si-Stufenkante: a) 3 pA: 1x3-Periodizität, b) 10 pA: 1x6-Periodizität, c) 2.1 nA: 1x2-Periodizität. Schwarze und blaue Pfeile verweisen auf Daten in Abb. 5.3 und 5.4, der blaue Kreis markiert beispielhaft eine Stelle mit auffälligen Fluktuationen (siehe Text). Aus [121, P1]

von Messung sollte sich diese Ordnung als 1x6-Periodizität widerspiegeln. In der Tat wurden für die oben gezeigten Messungen neben Wolfram auch Cr-Spitzen verwendet, welche eine Spinsensitivität senkrecht zur Oberfläche aufweisen [94]. Allerdings war das in Abb. 5.2a)-c) gezeigte Verhalten, inklusive der 1x6-Periodizität, mit beiden Spitzenmaterialien beobachtbar. Dies legt nahe, dass die hier gefundene 1x6-Periodizität nicht direkt von einer antiferromagnetischen Ordnung herrühren kann. Aus der Beobachtung, dass der Übergang von der 1x3-Phase zur 1x2-Phase kontinuierlich ist, ergibt sich direkt die alternative Möglichkeit, dass die 1x6-Phase einen Mischzustand beider reinen Phasen darstellt. Um dies zu überprüfen wurden aus Abb. 5.2 Linienprofile entlang der durch schwarze Pfeile markierten Richtung gewonnen und in Abb. 5.3 dargestellt. Wenn es sich bei der 1x6-Phase tatsächlich um eine Superposition handelt, sollte ihr Linienprofil  $z(x, y, I)$  als einfache Linearkombination der 1x3- und 1x2-Linienprofile ( $z_{1x3}(x, y)$  bzw.  $z_{1x2}(x, y)$ ) darstellbar sein:

$$z(x, y, I) = \alpha(I) \cdot z_{1x3}(x, y) + (1 - \alpha(I)) \cdot z_{1x2}(x, y) + \beta(I) \quad (5.1)$$

Hierbei stellen  $\alpha(I)$  den stromabhängigen Anteil der 1x3-Phase am Linienprofil und  $\beta(I)$  einen stromabhängigen Offset in  $z$  aufgrund veränderlicher Regelschleifenbedingungen dar. Genauer wird über den Parameter  $\beta(I)$  dem reduzierten Spitzen-Proben-Abstand bei Erhöhung des Stroms Rechnung getragen.

Die rot-gestrichelte Kurve in Abb. 5.3b) repräsentiert einen Fit entsprechend Gl. 5.1 für  $\alpha = 0.55$ . Um thermische Drift zwischen den Messungen auszugleichen, wurde eine Verschiebung in  $x$ -Richtung für die Linienprofile in die Fit-Prozedur mit aufgenommen. Ein Vergleich mit dem gemessenen 1x6-Linienprofil offenbart sehr gute Übereinstimmung und verdeutlicht somit

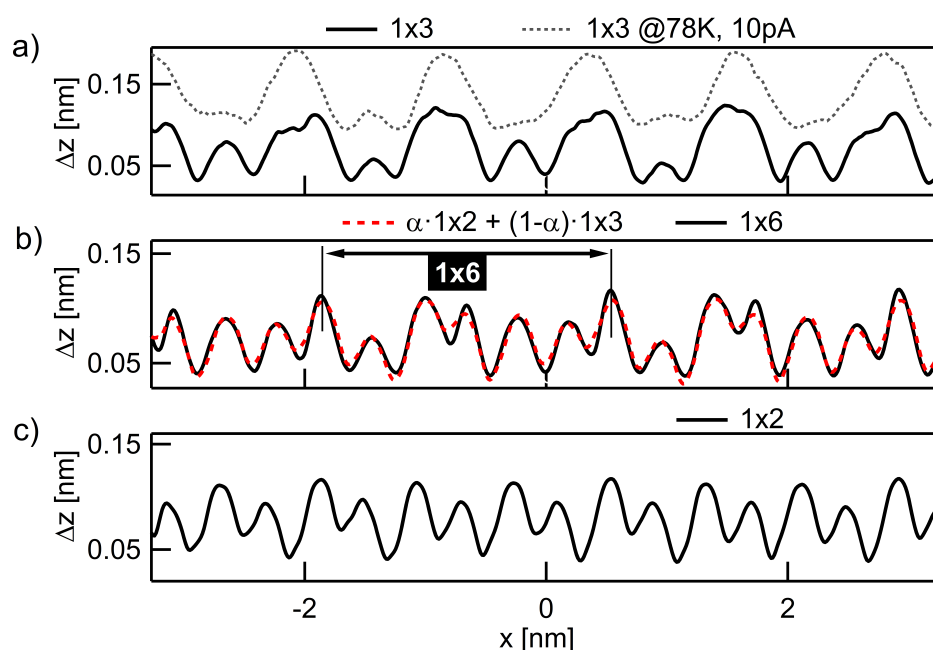


Abbildung 5.3: Linienprofile, genommen entlang der durch schwarze Pfeile gekennzeichneten Richtungen in Abb.5.2a)-c). Die rote gestrichelte Kurve in b) entspricht einer Linearkombination von 1x3- und 1x2-Linienprofilen mit  $\alpha = 0.55$  (siehe Gl.5.1). In a) ist zusätzlich ein Linienprofil bei  $T = 78$  K und  $I = 10$  pA gezeigt (grau gestrichelt). Aus [121, P1]

die Gültigkeit des obigen Ansatzes (Gl.5.1).

Bei dieser Analyse ist allerdings zu berücksichtigen, dass für eine genaue Bestimmung von  $\alpha$  Linienprofile der reinen 1x2- ( $\alpha = 0$ ) und der reinen 1x3- ( $\alpha = 1$ ) Phase für denselben Probenbereich und dieselbe Temperatur benötigt werden. Wie später in Kap.5.3 deutlich wird, ist dies eine nicht-triviale Anforderung aufgrund des großen Strombereiches, über den sich der Phasenübergang erstreckt. In Abb.5.3a) beispielsweise ist zu erkennen, dass die dominanten Peaks der 1x3-Phase eine leichte Doppelstruktur aufweisen, welche einer kleinen Beimengung von 1x2 zugeschrieben wird. Zum Vergleich ist in Abb.5.3a) ein Linienprofil der Stufenkante bei 78 K und 10 pA gestrichelt dargestellt. Die dominanten Peaks sind hier schmaler und zeigen keine Doppelstruktur. Dies verdeutlicht, dass bei 60 K selbst für den niedrigsten Strom ein Restanteil der 1x2-Struktur verbleibt, sodass der oben gewonnene Wert für  $\alpha$  systematisch überschätzt wird.

Die gute Übereinstimmung von Fit und Linienprofil in Abb.5.3b) verdeutlicht darüber hinaus, dass die 1x6-Periode nicht zwangsläufig auf eine antiferromagnetische Ordnung zurückzuführen ist und dass allein die Beobachtung dieser Periodizität nicht ausreicht um den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismus zu identifizieren. Vor diesem Hintergrund gewinnen die in den Topographiemessungen mit mittlerem Strom häufig auftretenden Störungen (siehe z. B. Abb.5.2b) - blauer Kreis) an Bedeutung: sie liefern erste Hinweise auf die Dynamik des Phasenübergangs, da sie auf einen schnellen Wechsel zwischen 1x3- und 1x2-Struktur im Übergangsbereich hindeuten.

Die Beobachtung der 1x6-Periode und ihre Identifizierung als Linearkombination der 1x2- und 1x3-Periodizitäten lassen somit den Schluss zu, dass die Rate mit der der Übergang von der 1x3- zur 1x2-Phase stattfindet, schneller ist als die Pixelrate in Abb.5.2, sodass im zeitlichen Mittel eine 1x6-Korrugation gemessen wird.<sup>1</sup> In den Kapiteln 5.5 und 5.6 wird das fluktuierende Verhalten im Übergangsbereich ausgenutzt, um die Dynamik des Phasenübergangs genauer zu analysieren.

## 5.2 Relative Ausrichtung von 1x3- und 1x2-Phase an der Stufenkante

Um die Eigenschaften der 1x2-Phase (und des reversiblen 1x3-  $\leftrightarrow$  1x2-Übergangs) zu verstehen, ist es hilfreich, ihre Struktur zu identifizieren. Der Umstand, dass die 1x2-Periodizität nur während einer Messung mit erhöhtem Tunnelstrom zu beobachten ist, erschwert diese Aufgabe natürlich. Als Ansatzpunkt für eine Strukturanalyse wird daher im Folgenden die *relative* Position charakteristischer 1x2- und 1x3-Features entlang der Stufenkante untersucht. Eine Möglichkeit, um einen eventuellen Offset zwischen beiden Strukturen entlang dieser Richtung zu identifizieren, besteht darin, eine feste interne Referenz zu finden, welche sowohl in Topographie-Bildern der 1x3- als auch der 1x2-Phase vorhanden ist. Obwohl nur schwach in den Niedrigstrom-Bildern zu erkennen, ist die 1x2 der Au-Kette (zu finden zwischen den Stufenkanten benachbarter Terrassen [73], siehe auch Kap.2.4.3) für diesen Zweck geeignet, da für diese keine strukturellen Veränderungen während des Phasenübergangs beobachtet wurden.

In Abb.5.4a) sind Linienprofile der Stufenkante und der benachbarten Goldkette für die 1x2-Phase dargestellt. Die Profile wurden dabei aus demselben Topographie-Bild entnommen (entlang der schwarzen und blauen Pfeile in Abb.5.2c)). Es ist ersichtlich, dass die dominanten Maxima der 1x2-Periode entlang der Stufenkante und die Maxima der 1x2-Periode entlang der Au-Kette bei gleichen  $x$ -Werten zu finden sind ( $x$ -Richtung = parallel zu den Ketten).

In einem zweiten Schritt werden aus Abb.5.2a) für niedrigen Strom Linienprofile der 1x3-Phase und der benachbarten Au-Kette entlang der durch den schwarzen bzw. blauen Pfeil gekennzeichneten Richtungen entnommen und in Abb.5.4b) verglichen. Obwohl in den Topographie-daten kaum zu erkennen, kann die 1x2-Periode der Au-Kette klar im Linienprofil identifiziert werden. Wie in Abb.5.4b) zu sehen, liegen Maxima der Au-Kette nicht mit den dominanten Maxima des 1x3-Zustandes an der Stufenkante übereinander. Eine Analyse des minimalen Abstandes der Maxima von Stufenkante und Au-Kette liefert einen mittleren Versatz von  $b_{Mittel} = (\sum_{n=0}^N |b_n|)/N = 0.17 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem lateralen Versatz von  $b_{Modell} = 0.19 \text{ nm}$  zwischen Si-Atomen direkt an der  $[1\bar{1}0]$  Stufenkante und Si-Atomen eine Reihe hinter der Stufenkante (siehe Abb.5.5 und [73]).

Gestützt wird dieses Ergebnis von einer komplementären Analyse basierend auf 1x6-Linienprofilen (Abb.5.3b)). Hierbei wird ausgenutzt, dass das Linienprofil gleichzeitig Informationen über beide Strukturen beinhaltet. Der Fit in Abb.5.3e) liefert somit nicht nur den Anteil jeder

<sup>1</sup>Eine zur Pixelrate vergleichbare Fluktuationsrate würde zu einem verrauschten Bild führen in dem keine 1x6-Periodizität identifizierbar wäre.

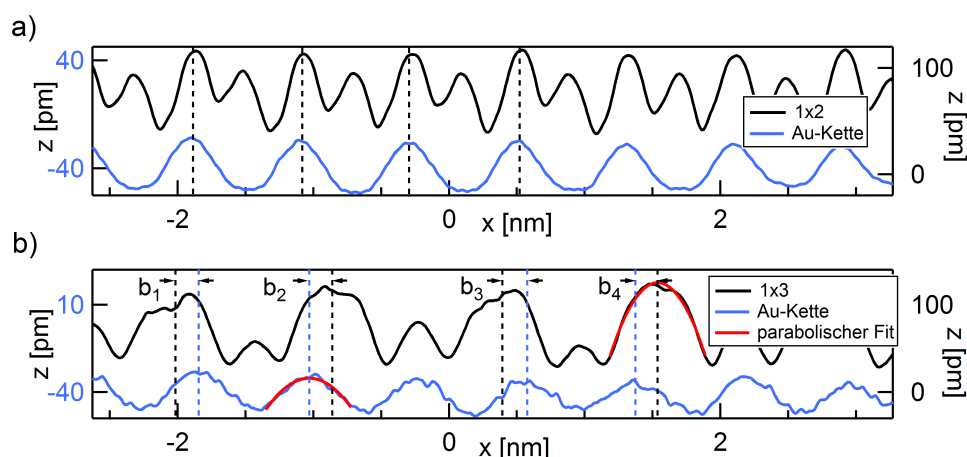


Abbildung 5.4: a) und b): Aus Abb.5.2c) und a) gewonnene Linienprofile der Stufenkante (schwarz) und der Au-Kette (blau). Die Profile wurden entlang der durch schwarze und blaue Pfeile in Abb.5.2a) und c) gekennzeichneten Richtungen entnommen. Über einen parabolischen Fit (rot) wurden die Positionen der dominanten Maxima bestimmt. In a) zeigt sowohl das Linienprofil der Stufenkante als auch das der Au-Kette eine 1x2-Periodizität. Darüber hinaus sind die Maxima in Phase, wohingegen in b) eine deutlicher Versatz zwischen dominanten Peaks der Stufenkante und der Au-Kette beobachtet wird. Für den mittleren Versatz wurde ein Wert von  $b_{Mittel} = 0.17 \text{ nm}$  gefunden. Aus [121, P1]

Strukturkomponente ( $\alpha$ ), sondern, über einen Vergleich der Maxima-Positionen von 1x3- und 1x2-Komponenten des gefitteten 1x6-Linienprofils, auch ihre relative Ausrichtung. Dieses Vorgehen liefert  $b_{Mittel} = 0.18 \text{ nm} \pm 0.03 \text{ nm}$ , in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der über einen feste Referenz bestimmt wurde.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die 1x2-Phase an der Stufenkante eine Atomreihe hinter der 1x3-Phase zu finden ist. In Anlehnung an das Modell der 1x3-Struktur ([73]), bei dem ein leichter Versatz jedes dritten Si-Atoms an der Stufenkante nach unten (in Richtung der nächst tieferliegenden Terrasse) in der Ausbildung einer 1x3-Periode resultiert, kann eine einfache (Positions-)Zuordnung der 1x2-Phase aufgestellt werden, siehe Abb.5.5. Der Versatz in Richtung senkrecht zur (111)-Ebene jedes zweiten Si-Atoms (rot) eine Reihe hinter der Stufenkante sorgt dabei für die Ausbildung einer 1x2-Periodizität. Mit dieser Zuordnung geht die Konsequenz einher, dass die Maxima der 1x2-Phase gegenüber denen der 1x3-Phase um  $\approx 0.1 \text{ nm}$  in Richtung parallel zu den Ketten verschoben sein sollten. Obwohl die Daten mit dieser Forderung konsistent zu sein scheinen, ist eine quantitative Überprüfung aufgrund des größeren Einflusses von Drift in  $y$ -Richtung (langsame Scanrichtung) und der im allgemeinen nicht sphärischen Symmetrie der hellen Erhebungen an den Stufenkanten deutlich schwieriger bzw. für diese Messungen nicht möglich.

### 5.3 Temperatur- und Stromabhängigkeit

In diesem Abschnitt soll der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf den stromabhängigen Phasenübergang untersucht werden. Dazu sind in Abb.5.6 exemplarisch Topographiemessungen

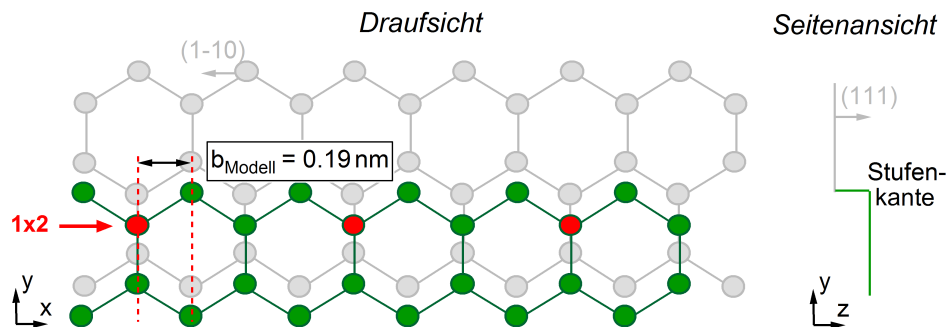


Abbildung 5.5: Schematische Struktur des Si-Gitters auf Si(553) nahe einer Stufenkante. In grau ist die Struktur des zugrunde liegenden Si-Substrats, in grün die einer darauf befindlichen Terrasse angedeutet. Der Abstand in Kettenrichtung zwischen Atomen direkt an der Stufenkante und Atomen eine Reihe dahinter beträgt  $b_{Modell} = 0.19 \text{ nm}$ . Im Rahmen der hier vorgeschlagenen Positionszuordnung der 1x2-Phase ist jedes zweite Si-Atom eine Reihe hinter der Stufenkante leicht in Richtung senkrecht zur Oberfläche versetzt (rot, in Anlehnung an das Strukturmodell aus [73]), was zur Ausbildung der beobachteten 1x2-Periodizität führt. Aus [121, P1]

bei drei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt. Analog zu Abb.5.1 zeigt Abb.5.6a) bei 60 K für einen Strom von  $I = 2 \text{ pA}$  eine 1x3- bzw. für  $I = 2 \text{ nA}$  eine 1x2-Struktur. Für etwas niedrigere Temperaturen tritt der Phasenübergang jedoch bereits für geringere Ströme auf. So ist für 50 K ein Strom von weniger als 1 pA nötig, um den 1x3-Zustand beobachten zu können. Bei derselben Temperatur und 2 pA sind bereits deutliche Beimengungen von 1x2 zu erkennen, was zur Beobachtung einer 1x6-Periodizität führt (siehe Inset von Abb.5.6b)). Dieser Trend setzt sich fort, sodass bei einer weiteren Absenkung der Temperaturen auf 7 K (Abbb.5.6c)) selbst bei den niedrigsten im Experiment möglichen Strömen immer eine 1x2 induziert wird. Allen Messungen gemein ist jedoch der Umstand, dass die 1x2-Phase immer bei höheren Strömen und die 1x3-Phase (wenn zugänglich) bei niedrigen Strömen beobachtet wird. Dementsprechend stellt die 1x2- einen angeregten Zustand und die 1x3-Phase den zugehörigen Grundzustand dar. Im Folgenden wird nun diese Strom- und Temperaturabhängigkeit des Phasenübergangs systematisch analysiert. Dazu wurden zahlreiche STM-Topographie Messungen bei verschiedenen Strömen in einem Temperaturbereich von 7 K-78 K aufgezeichnet. Aufgrund des Umstandes, dass der Phasenübergang als Funktion des Stroms kontinuierlich ist (siehe Abb.5.2b)), ist die Definition eines Schwellstromes zur Charakterisierung des Übergangs nicht sinnvoll. Alternativ können jedoch Fourier-Koeffizienten für die zwei unterschiedlichen Periodizitäten aus Linienprofilen der Topographiemessungen gewonnen werden (siehe auch [143] für eine vergleichbare Analyse), um über deren normierte Differenz wiederum eine Größe  $r$  zu definieren als:

$$r = \frac{a_{1x2} - a_{1x3}}{a_{1x2} + a_{1x3}} \quad (5.2)$$

Dabei sind  $a_{1x2}$  und  $a_{1x3}$  die Fourier-Koeffizienten der 1x2- bzw. 1x3-Strukturen. Obwohl  $r$  gut geeignet ist für einen Vergleich des Phasenübergangs bei verschiedenen Strömen, kann über diese Größe jedoch nicht auf das korrekte Verhältnis der Auftretenswahrscheinlichkeiten von 1x3- und 1x2-Phase als Funktion des Stromes geschlossen werden. Dies liegt vor allem daran,



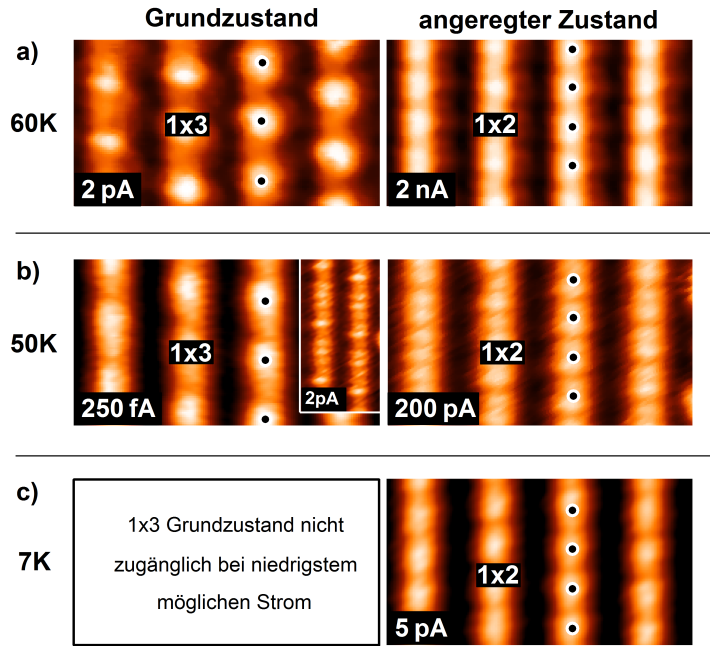


Abbildung 5.6: STM-Topographiebild ( $(6.0 \times 3.3) \text{ nm}^2$ ) für verschiedene Temperaturen und Tunnelströme. Für niedrige Ströme wird eine  $1 \times 3$ -Periodizität beobachtet (linke Spalte), welche sich für hohe Ströme zu einer  $1 \times 2$ -Periodizität ändert (rechte Spalte). Mit abnehmender Temperatur tritt der Übergang zwischen beiden Phasen bei niedrigeren Strömen auf. Bei 7 K (c)) sind die nötigen Ströme, um die  $1 \times 3$ -Struktur zu induzieren experimentell nicht mehr realisierbar. Inset b): Ein Strom von 2 pA induziert bei 50 K bereits  $1 \times 2$ -Beimischungen, was zur Beobachtung einer  $1 \times 6$ -Periodizität führt (Inset Abmessungen:  $(3.2 \times 6) \text{ nm}^2$ ). Aus [140, P2]

dass die Korrugationsamplituden der reinen Phasen nicht identisch sind (sodass  $a_{1 \times 3}^{max} \neq a_{1 \times 2}^{max}$ ) und dass auch für maximalen bzw. minimalen Strom immer ein (wenn auch kleiner) Anteil der jeweils nicht dominanten Phase vorhanden ist (d. h.  $a_{1 \times 3}^{min} \neq 0$ ;  $a_{1 \times 2}^{min} \neq 0$ ). Bei gegebenem Strom (bzw. gegebener Temperatur) kann die Dominanz des  $1 \times 3$ - bzw.  $1 \times 2$ -Zustandes in STM-Bildern bei verschiedenen Temperaturen (Strömen) jedoch gut über  $r$  abgeschätzt werden, siehe Abb.5.7. Der experimentell zugängliche Bereich für  $I$  (in Abb.5.7 markiert als gestrichelte vertikale Linien) ist auf Ströme zwischen 2 pA und 3 nA begrenzt. Dies ist begründet in Vorverstärkerrauschen bei niedrigen Strömen und häufigen Spitzenänderungen bei hohen Strömen.<sup>2</sup> In Abb.5.7 ist für 60 K die Stromabhängigkeit für Kettensegmente an zwei verschiedenen Stellen der Oberfläche dargestellt (rote Kreise). Der Vergleich beider Orte soll dabei nur die typische Streuung von  $r$  bei gegebener Temperatur verdeutlichen. Bis ca. 5 pA ist die  $1 \times 3$ -Phase stabil, was sich in einem kleinen (d. h. nahe  $-1$ ) und tendenziell konstanten  $r$  als Funktion von  $I$  äußert. Bei weiterer Stromerhöhung steigt der  $1 \times 2$ -Anteil monoton an. Dieses Verhalten setzt sich bis zum höchsten eingestellten Strom von  $\approx 3 \text{ nA}$  fort. Der zugehörige große positive Wert von  $r$  zeigt, dass für diesen Strom klar die  $1 \times 2$ -Periodizität dominiert.

Für 78 K und 50 K wird ein ähnliches Verhalten beobachtet, jedoch ist der Verlauf von  $r$  ho-

<sup>2</sup>Für Abb.5.6b) wurde ein speziell für diesen Zweck entwickelter Vorverstärker mit begrenzter Bandbreite verwendet.



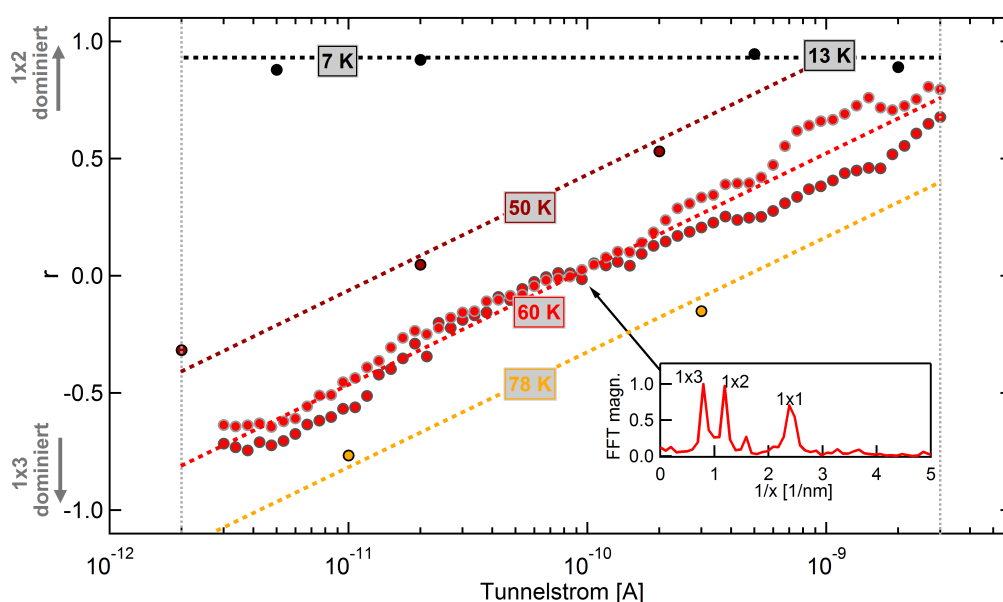


Abbildung 5.7: Einfaches Phasendiagramm des  $1 \times 3 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Übergangs:  $r$  repräsentiert das normalisierte Verhältnis der Fourier Koeffizienten  $a_{1 \times 2}$  und  $a_{1 \times 3}$  für verschiedene Tunnelströme und Temperaturen (Kreise). Größere Werte für  $r$  (d. h. zunehmender  $1 \times 2$ -Charakter) werden für steigenden Strom oder fallende Temperatur beobachtet. Gestrichelte farbige Linien dienen der Führung des Auges. Die experimentellen Grenzen des einstellbaren Strom sind im Experiment über vertikale gestrichelte Linien angedeutet. Für 60 K und  $\approx 100$  pA ist ein typisches Fourier-Spektrum (Magnitude) im Inset dargestellt. Zusätzlich wurden die durch unterschiedliche Periodizitäten hervorgerufenen Peaks markiert. Für 7 K und 13 K wird ein konstanter Wert für  $r$  gefunden, da sich das System immer im angeregten  $1 \times 2$ -Zustand befindet, auch für den niedrigsten möglichen Strom. Aus [121, P1]

horizontal verschoben. Im Verhältnis zu 60 K sind bei 78 K (orange Kreise in Abb.5.7) höhere Ströme nötig um im selben Maße eine  $1 \times 2$ -Periodizität zu induzieren. Im Gegensatz dazu zeigt sich beim Vergleich von 60 K und 50 K (dunkelrote Kreise in Abb.5.7), dass bei 50 K bereits kleine Ströme in einem signifikanten  $1 \times 2$ -Anteil resultieren.

Bei der Analyse von Abb.5.7 ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Strom für eine spezifische Kombination von  $r$  und  $T$  (d. h. die horizontale Position eines Datenpunktes in Abb.5.7) leichte Variationen zwischen den Experimenten aufweist. Für eine Erklärung ist jedoch das Verständnis des physikalischen Prozesses des Phasenübergangs nötig, welcher Gegenstand von Kap.5.4 ist. Daher wird die Diskussion dieser Variationen auf das Ende des nächsten Kapitels verschoben.

Ein Vergleich von  $r$  bei 78 K, 60 K und 50 K für ähnliche Ströme bestätigt die aus Abb.5.6 abgeschätzte Temperaturabhängigkeit: der  $1 \times 2$ -Zustand kann am einfachsten (also bei vergleichsweise geringen Strömen) bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Dies entspricht nicht den typischen Beobachtungen im Zusammenhang mit STM-induzierten strukturellen Änderungen, bei denen niedrige Temperaturen gewöhnlich in einem starren System resultieren, das schwieriger zu manipulieren ist [19, 144, 145]. Joulsches Aufheizen infolge von Energiedissipation des Tunnelstroms kann somit als physikalische Ursache für den Phasenübergang aus-

geschlossen werden. Messungen bei noch niedrigeren Temperaturen (13 K und 7 K, schwarze Kreise in Abb.5.7) zeigen, dass praktisch unabhängig vom Tunnelstrom immer die 1x2-Phase dominiert. Ausgehend von Werten für  $r = 0$  (d. h.  $a_{1x2} = a_{1x3}$ ) bei höheren Temperaturen, kann für den Strom, der bei 7 K für  $r = 0$  nötig wäre, grob ein Wert von einigen fA oder weniger abgeschätzt werden. Dies übersteigt, zumindest im Moment, die experimentellen Möglichkeiten bei weitem und impliziert, dass der 1x3-Grundzustand der Si(553)-Au-Oberfläche in Messungen bei Temperaturen unterhalb  $\approx 10$  K praktisch nicht zugänglich ist. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen könnten Atom-Kraft-Mikroskopiemessungen bieten. Dazu ist es jedoch nötig, den durch verbleibende Potentialunterschiede (z. B. Austrittsarbeitdifferenzen) und eventuelle Temperaturunterschiede zwischen Cantilever und Probe hervorgerufenen Tunnelstrom niedrig genug zu halten.

## 5.4 Physikalische Ursache: transiente Dotierung

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, kann Joulsches Aufheizen als treibende Kraft für den 1x3-  $\rightarrow$  1x2-Phasenübergang ausgeschlossen werden. Einen Hinweis auf mögliche Alternativen liefert eine frühere Untersuchung der zur Si(553)-Au ähnlichen Si(111)-(5x2)-Au-Oberfläche [60]. Die Autoren finden, dass (Elektronen-) Dotierung einen entscheidenden Einfluss auf die strukturelle Organisation der Si(111)-(5x2)-Au-Oberfläche hat. Diese Resultate motivieren den folgenden Ansatz, um die experimentellen Beobachtungen zu erklären: Elektronen, die von der Spitze in die Probe tunneln, werden mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit das elektronische System der Oberfläche temporär dotieren. Diese Dotierung destabilisiert den 1x3-Grundzustand, und sorgt für eine Reorganisation mit 1x2-Periodizität. Für die Reorganisation ist jedoch nicht zwingend ein Aufbrechen von Bindungen oder eine atomare Diffusion nötig. Es genügt eine vergleichsweise kleine, lokale Versetzungen der Si-Stufenkantenatome (siehe Kap.5.2).

Die injizierte Ladung verweilt dann eine endliche Zeit im elektronischen System der Oberfläche, bevor sie schließlich in den Festkörper abtransportiert wird. Im Zuge dessen relaxiert das System wieder in den Grundzustand, wo es verbleibt, bis die nächste Dotierung erfolgt. Dieses Szenario des Ladungsinduzierten Phasenübergangs wird von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Analysen zum Verhalten der Si(553)-Au-Oberfläche in Anwesenheit von Überschussladungen gestützt. Die Rechnungen wurden von unserem Kollaborationspartner S.C. Erwin<sup>3</sup> durchgeführt (Details zu den Rechnungen siehe Anhang 7.7). Abbildung 5.8 zeigt die Änderung der totalen Energie von Rekonstruktionen mit 1x3- und 1x2-Periodizität (entsprechend Ref.[73]) als Funktion der, zur neutralen Oberfläche hinzugefügten, elektrischen Ladung. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die strukturellen Details der Rekonstruktion nahe der Stufenkante das Ergebnis der durchgeführten DFT-Rechnungen zur Si(553)-Au-Oberfläche nicht wesentlich beeinflussten. Dies ermöglicht es, die dotierungsabhängige totale Energie von Phasen zu berechnen, deren Periodizitäten den experimentell beobachteten entsprechen, obwohl die exakte Struktur der dotierten 1x2-Phase noch nicht abschließend aufgeklärt ist.

Ähnlich zu Ref.[73] ist für keine bzw. niedrige Dotierung die 1x3-Phase am stabilsten. Mit

<sup>3</sup>Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 20375, USA

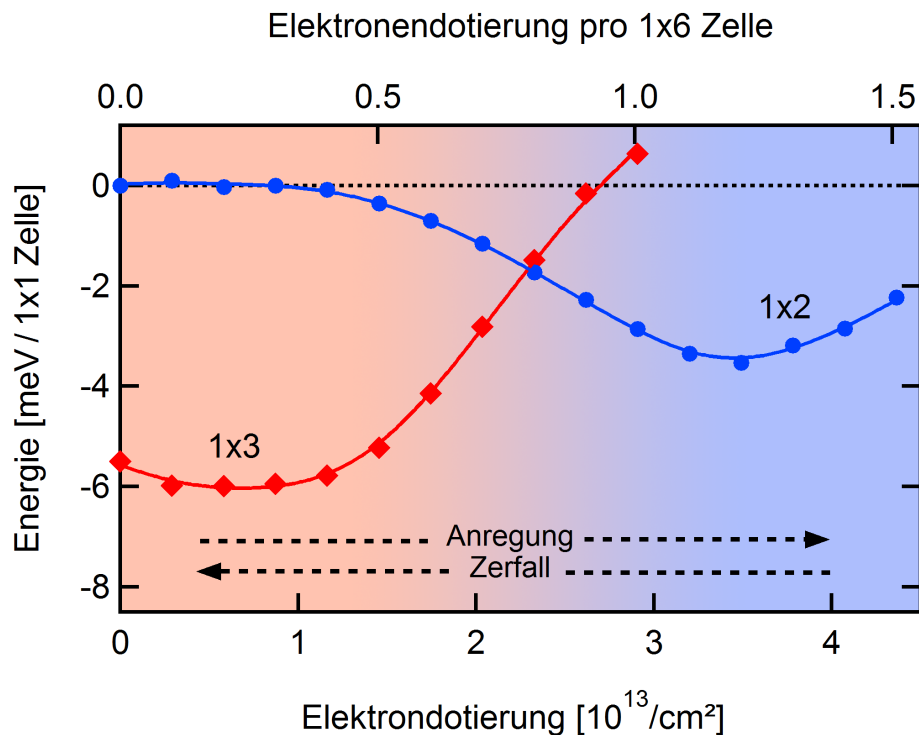


Abbildung 5.8: Totale Energie (pro 1x1 Zelle) der 1x3-(rot) und 1x2-(blau) Phase als Funktion der Elektronendotierung. Oberhalb eines Dotierungslevels von  $\approx 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  wird die 1x2-Phase energetisch bevorzugt. Pfeile identifizieren die Richtungen der Dotierung, welche mit Anregung bzw. Zerfall verbunden sind. Aus [140, P2]

steigender Elektronendotierung wird der 1x3-Zustand jedoch zunehmend ungünstiger, wohingegen die 1x2-Struktur an Stabilität gewinnt. Oberhalb eines Elektronenüberschusses von  $\approx 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  zeigt sich die 1x2-Phase als energetisch bevorzugt. Um die Plausibilität dieses Wertes zu überprüfen, kann der Effekt eines einzelnen injizierten Elektrons auf die Dotierung abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Elektrons über einer 1x6-Einheitszelle (kleinste gemeinsame Zellengröße für beide Phasen) ergibt sich daraus eine Dotierkonzentration von  $\approx 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Dieser Wert hat dieselbe Größenordnung wie der seitens der Theorie vorhergesagte relevante Dotierbereich (siehe obere Achse Abb.5.8). Bei weiterer Erhöhung der Dotierung wird die 1x3-Phase instabil und kollabiert letztendlich. Die Resultate der DFT-Rechnungen sind somit konsistent mit der oben vorgestellten Erklärung des Phasenübergangs über transientes Dotieren mit Elektronen.

Im Rahmen des soeben vorgestellten Modells sind auch die im vorherigen Kapitel erwähnten horizontalen Variationen der Datenpunkte in Abb.5.7 erklärbar. Diese können, neben variierenden Spitzenbedingungen, auch auf einen unterschiedlich schnellen Abtransport der über den Tunnelstrom injizierten Ladung zurückgeführt werden. Der Abtransport hängt dabei wahrscheinlich vom Dotierprofil bzw. dem Dotierungsgradienten des Festkörpers nahe der Oberfläche ab, welches je nach den Details des Präparationsprozesses leicht unterschiedlich ausfallen kann [146, 147].

## 5.5 Räumliche Abhängigkeit der Dotierungseffizienz

Bis jetzt wurde implizit angenommen, dass die Effizienz der Elektronendotierung innerhalb einer 1x6-Einheitszelle überall gleich ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Dotierungseffizienz und damit die Wahrscheinlichkeit mit der ein 1x3-  $\rightarrow$  1x2-Phasenübergang induziert wird, abhängig ist von dem spezifischen (elektronischen) Zustand, in den die Ladungen injiziert werden. In der Regel ist allerdings die Amplitude der zu diesem Zustand gehörenden Wellenfunktion nicht konstant über der gesamten Einheitszelle. Dieser Umstand sollte zu einer veränderlichen 1x3-  $\leftrightarrow$  1x2-Übergangs-/ Fluktuationsrate in Abhängigkeit von der Position innerhalb der Einheitszelle führen. Eine komfortable Möglichkeit solche Fluktuationen zu messen besteht darin, den Tunnelstrom bei konstanter Tunnelspannung aufzuzeichnen und gleichzeitig den Spitzen-Proben-Abstand langsam zu variieren. In Abb.5.9a) sind solche  $I(z)$ -Kurven dargestellt. Zum einen wurde dabei auf hellen Erhebungen der 1x3-Struktur gemessen (Position  $x_1$  (schwarz)) und zum anderen dazwischen ( $x_2$  (rot)). An der Position  $x_1$  sind eindeutig Fluktuationen für einen mittleren Strom von  $\approx 10$  pA zu erkennen.<sup>4</sup> Um das Auftreten dieser Fluktuationen in Abhängigkeit vom Tunnelstrom zu bestimmen, ist in Abb.5.9b) die relative Standardabweichung  $\sigma_{rel}(\bar{I}) = \sigma(\bar{I})/\bar{I}$  mit  $\sigma(\bar{I}) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (I - \bar{I})^2}$  ( $N$ =Datenpunktanzahl innerhalb eines beweglichen Fensters der Breite  $\Delta z = 10$  pm) als Funktion des mittleren Stroms für die beiden Positionen  $x_1$  und  $x_2$  dargestellt. Für eine bessere Statistik wurden dabei die stromabhängige Standardabweichung von mehreren  $I(z)$ -Kurven an äquivalenten Positionen entlang der Stufenkante analysiert und gemittelt.

An der Position  $x_1$  ist das Maximum nahe des niedrigsten messbaren Stromes zu finden (schwarze Kurve in Abb.5.9b)), wohingegen an der Position  $x_2$  das Maximum für  $\bar{I} \approx 300$  pA beobachtet wird (rote Kurve). Da es sich bei der Tunnelstrom-induzierten Anregung offensichtlich um einen statistischen Prozess handelt, gibt es keinen exakten Strom-Schwellwert für den Phasenübergang. Es ist jedoch möglich, über die Maxima der Standardabweichung typische Übergangsströme zu definieren, da für diese die Fluktuationen am intensivsten sind. Aus dem in Abb.5.9b) gezeigten Verhalten kann geschlussfolgert werden, dass der Phasenübergang einfacher (also bei niedrigeren Strömen) auf hellen Erhebungen des 1x3-Zustandes induziert werden kann als zwischen diesen. Dementsprechend ist der Übergangstrom tatsächlich stark vom Ort der Anregung abhängig. Dies bestätigt die weiter oben aufgeführten Überlegungen zur Abhängigkeit der Dotiereffizienz von der räumlichen Verteilung des spezifischen Oberflächenzustandes, in den die Elektronen injiziert werden.

Diese Erkenntnisse haben Auswirkungen auf die Linienprofilanalyse in Abschnitt 5.1. Denn beim Fitten des zeitgemittelten 1x6-Linienprofils (Abb.5.3b)) wurde davon ausgegangen, dass die Stufenkante einen (räumlich) gleichförmigen Phasenübergang durchläuft. Entsprechend der aus Abb.5.9b) abgeleiteten, positionsabhängigen Größe des Übergangstromes ist dies nur näherungsweise korrekt. Daher sind kleine lokale Abweichungen im Grad der Übereinstimmung von der Linearkombination aus  $z_{1x3}(x, y)$  und  $z_{1x2}(x, y)$  (siehe Gl.5.1) und dem tatsächlich gemessenen Linienprofil zu erwarten (vergleiche schwarze und rote Kurve in Abb.5.3b)). Der

<sup>4</sup>Die detaillierte Analyse dieser Telegraphen-artigen Signale erfolgt im nächsten Abschnitt.

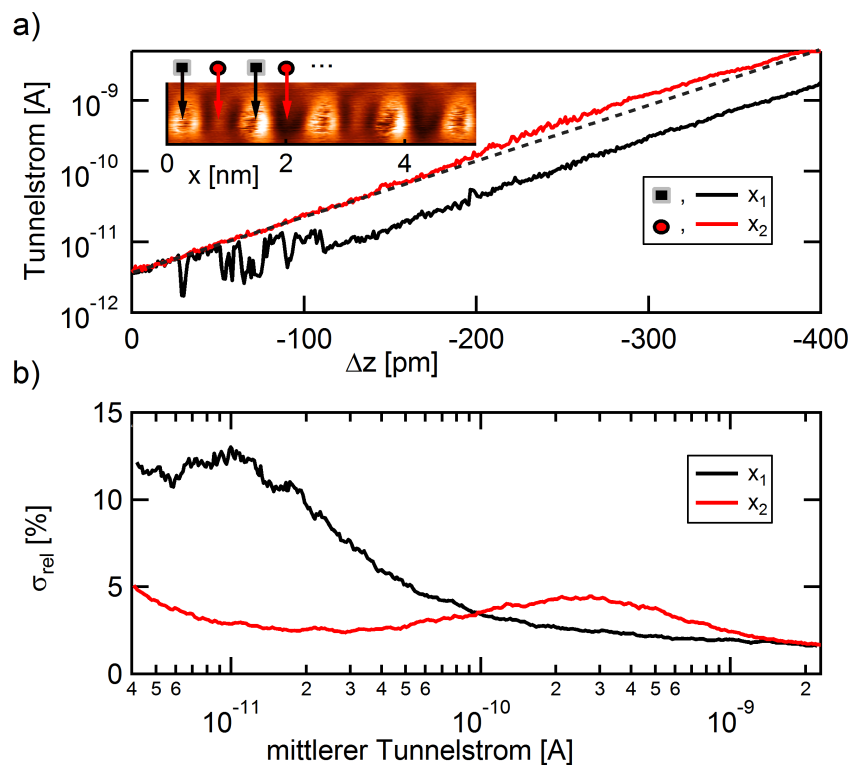


Abbildung 5.9: Typische  $I(z)$ -Kurven ( $V_{Bias} = 1.3$  V,  $T = 57$  K) gemessen über einer hellen Erhebung der 1x3-Struktur (schwarz, Position  $x_1$ ) und dazwischen (rot, Position  $x_2$ ). Die gestrichelte Kurve dient nur zur Orientierung und repräsentiert ein rein exponentielles Verhalten. Inset: Topographie ( $V_{Bias} = 1.3$  V,  $I = 10$  pA,  $T = 57$  K) einer einzelnen Stufenkante mit 1x3-Periodizität. Die Positionen  $x_1$  und  $x_2$  sind über rote bzw. schwarze Pfeile angedeutet. Fluktuationen auf einer hellen Erhebung der 1x3-Phase sind als dunkle, horizontale Streifen zu erkennen. b) Relative Standardabweichung des Tunnelstroms als Funktion des mittleren Stroms gemessen an den Positionen  $x_1$  und  $x_2$ . Die Kurven repräsentieren einen Mittelwert aus  $\approx 200$  Messungen. Die Maxima in der relativen Standardabweichung identifizieren dabei typische Ströme, bei denen Fluktuationen zwischen 1x3- und 1x2-Zuständen auftreten. Darüber hinaus verdeutlicht die unterschiedliche Position der Maxima, dass diese typischen Ströme für die Positionen  $x_1$  und  $x_2$  unterschiedlich sind. Aus [121, P1]

Faktor  $\alpha$  in Gl.5.1 ist somit in Wirklichkeit eine Funktion von  $x$  innerhalb der  $1 \times 6$ -Einheitszelle.

## 5.6 Dynamische Eigenschaften

### 5.6.1 Zeitaufgelöste Beobachtung des stominduzierten Phasenübergangs

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Phasenübergang mit lokalen Fluktuationen in Topographiemessungen einhergeht. Motiviert durch diese Ergebnisse soll im Folgenden die zugehörige Dynamik genauer untersucht werden. Wie in Abb.5.9 gezeigt, sind die relativen Amplituden der Fluktuationen über hellen Erhebungen der  $1 \times 3$ -Phase deutlich größer als beispielsweise dazwischen. Aufgrund des damit einhergehenden, besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bietet es sich an, die weiterführende Analyse ebenfalls an diesen Stellen durchzuführen. Dazu wurde das STM im sogenannten Punkt-Modus betrieben. Dabei wird die Spitze über einer hellen Erhebung des  $1 \times 3$ -Zustandes positioniert und der Tunnelstrom auf einen Wert gesetzt, bei dem gemäß Abb.5.9 Fluktuationen zu erwarten sind. Im Anschluss wird der Spitzen-Proben-Abstand fest gehalten (d. h. die Regelschleife abgestellt) und der Strom  $I$  als Funktion der Zeit  $t$  aufgezeichnet. Abbildung 5.10a) zeigt eine typische  $I(t)$ -Kurve über einer hellen Erhebung der  $1 \times 3$ -Struktur bei 63 K und einem mittleren Strom von ca. 16 pA. In dem vergrößerten Ausschnitt (Abb.5.10b)) ist gut zu erkennen, dass der Strom aufgrund der Änderung der topographischen Höhe beim Übergang vom  $1 \times 3$ - zum  $1 \times 2$ -Zustand zwischen zwei diskreten Werten (angedeutet durch rote gestrichelte Linien) stochastisch wechselt.

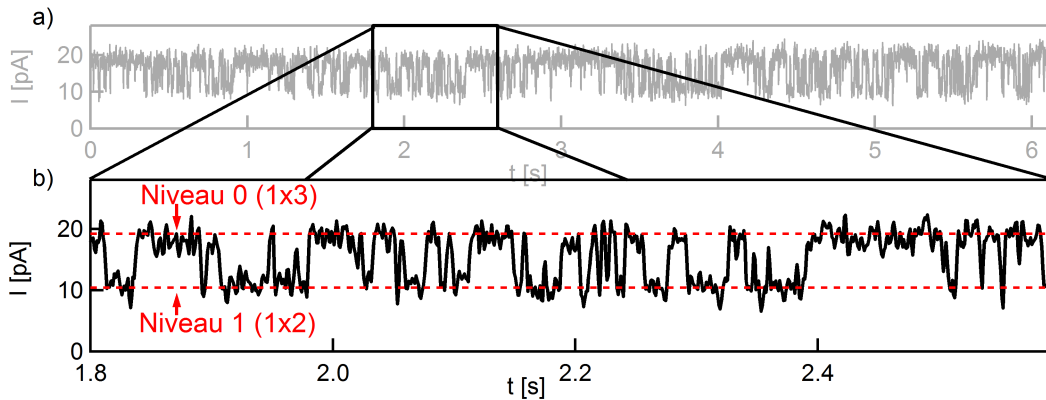


Abbildung 5.10: Typische  $I(t)$ -Kurve über einer hellen Erhebung der  $1 \times 3$ -Phase bei  $T = 63$  K,  $V_{Bias} = 1.3$  V. Abruptes Wechseln zwischen einem hohen Stromniveau („0“, entspricht  $1 \times 3$ ) und einem niedrigen Stromniveau („1“, entspricht  $1 \times 2$ ) ist zu beobachten. Die Niveaus sind über rot gestrichelte Linien angedeutet.

Aus den Resultaten des vorherigen Kapitels kann geschlussfolgert werden, dass auf einer hellen Erhebung des  $1 \times 3$ -Zustandes die scheinbare Höhe beim Phasenübergang  $1 \times 3 \rightarrow 1 \times 2$  abnimmt. Diese Abnahme der Höhe ist dabei an einem vertikalen Versatz (nach unten) der  $I(z)$ -Kurve (Abb.5.9a), schwarze Kurve) bei Verringerung des Spitzen-Proben-Abstandes  $\Delta z$  zu erkennen: Der generelle Verlauf von  $I(z)$  nahe  $\Delta z = 0$  folgt der schwarzen gestrichelten Linie, wohingegen ab einem Spitzen-Proben-Abstand von ca. -120 pm die gesamte Kurve nach unten

versetzt ist. Dementsprechend können in Abb.5.10 Stromwerte nahe  $\approx 20$  pA der 1x3-Phase bzw. Werte von ca. 10 pA der 1x2-Phase zugeordnet werden. Da die 1x3-Phase den Grundzustand und die 1x2-Phase einen angeregten Zustand darstellt, wurden die zugehörigen Niveaus in Abb.5.10 als Niveau 0 bzw. Niveau 1 bezeichnet.

### 5.6.2 Analyse der zeitabhängigen Stromkurven

Das in Abb.5.10 gezeigte Verhalten wird auch als zufälliges Telegraphenrauschen (engl.: „Random Telegraph Switching“ (RTS)) bezeichnet. In diesem Abschnitt soll kurz am Beispiel der in Abb.5.10 gezeigten Daten erläutert werden, wie ein solches Signal ausgewertet werden kann. Die Analyse ist dabei angelehnt an der in Ref.[148] vorgestellten Prozedur. In einem ersten Schritt wird aus den gemessenen  $I(t)$ -Kurven ein Amplitudenhistogramm erstellt. Im Idealfall einer rauschfreien Messung sollte das zugehörige Histogramm nur zwei Delta-Peaks auf Höhe der beiden Niveaus 0 und 1 aufweisen. Hintergrundrauschen sorgt jedoch für eine Verbreiterung der Verteilung, sodass wie in Abb.5.11 (rote Punkte) dargestellt, die Verteilung der Datenpunkte zwei ineinander laufenden Peaks entspricht. Ein Fit des Histogramms mit einem Doppelgaußprofil (Abb.5.11, schwarz) belegt, dass es sich hierbei um Gauß'sches Rauschen handelt. Eine Auswertung des Flächeninhaltes  $A$  der zugehörigen Einzelpulse von Niveau 0 ( $A_0$ , grün) und Niveau 1 ( $A_1$ , blau) erlaubt darüber hinaus bereits erste Rückschlüsse auf das Verhältnis der mittleren Zeitkonstanten von 1x3- ( $\langle\tau_0\rangle$ ) und 1x2-Struktur ( $\langle\tau_1\rangle$ ) über [148]:  $\langle\tau_1\rangle/\langle\tau_0\rangle = A_0/A_1$ . Für das in Abb.5.11 gezeigte Histogramm bei einem mittleren Strom von 16 pA ergibt sich  $\langle\tau_1\rangle/\langle\tau_0\rangle = 0.48$ , was ca. 30 % 1x2-Anteil entspricht.

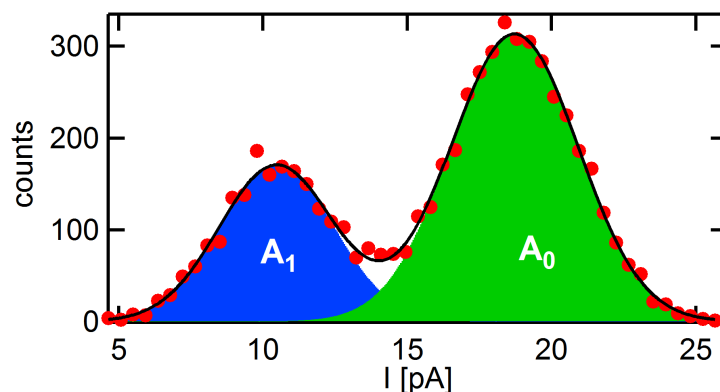


Abbildung 5.11: Amplitudenhistogramm (rot) gewonnen aus den in Abb.5.10 gezeigten Daten. Eine deutliche Häufung der Messwerte nahe 10 pA und 20 pA ist zu erkennen. Die zugehörige Verteilung kann über ein Doppelgaußprofil gut wiedergegeben werden (schwarze Linie). Über die Flächeninhalte der Einzelpulse für die Niveaus 0 und 1 ( $A_0$ , grün bzw.  $A_1$ , blau) ist das Verhältnis der Zeitkonstanten  $\langle\tau_1\rangle/\langle\tau_0\rangle$  ermittelbar.

Detailliertere Informationen über den zugrunde liegenden Mechanismus der Fluktuationen können über die Abhängigkeit von  $\langle\tau_0\rangle$  und  $\langle\tau_1\rangle$  vom Tunnelstrom gewonnen werden. Dazu wurden Übergänge vom 1x3- in den 1x2-Zustand in den  $I(t)$ -Kurven mittels einer Schwellenwert-Analyse detektiert, siehe Abb.5.12 (rot).

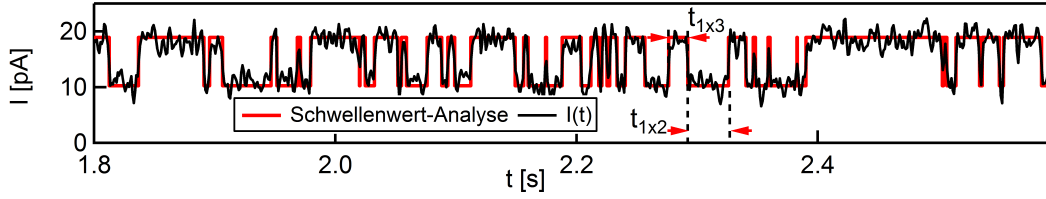


Abbildung 5.12: Messdaten (schwarz) und zugehörige Levelanalyse (rot). Die Analyse erlaubt eine statistische Auswertung der Verweildauern (z. B.  $t_{1x2}$  bzw.  $t_{1x3}$ ) in beiden Phasen/Niveaus (siehe Abb.5.13).

Die Verweildauern im angeregten und im Grundzustand (siehe beispielhaft  $t_{1x2}$  bzw.  $t_{1x3}$  in Abb.5.12) können dann in einem kumulativen Histogramm wie in Abb.5.13 gezeigt aufgetragen werden. Analog zum Zerfall instabiler Atomkerne folgt die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(t)$  für den Übergang zwischen den Zuständen einer Exponentialverteilung:  $P(t) = e^{(-t/\tau)}$ . Entsprechende Fits für beide Niveaus sind in Abb.5.13 als gestrichelte Linien eingetragen und liefern  $\langle\tau_1\rangle(13\text{ pA}) = 7.5\text{ ms}$  und  $\langle\tau_0\rangle(13\text{ pA}) = 18\text{ ms}$  für den 1x2- bzw. 1x3-Zustand.

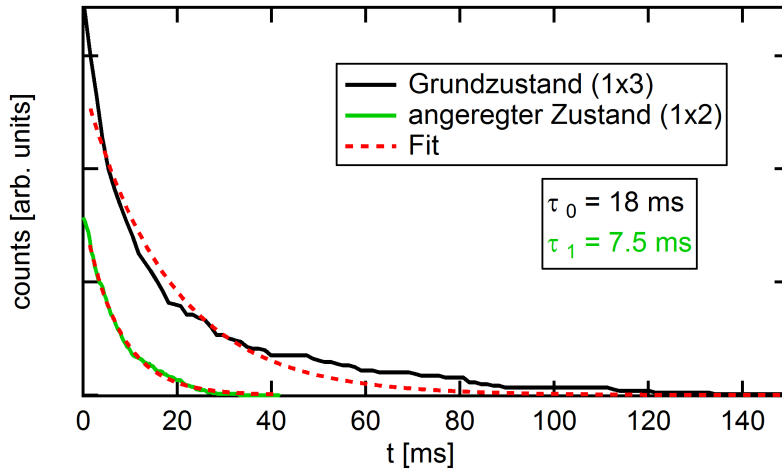


Abbildung 5.13: Kumulatives Histogramm der Verweildauern  $t$  in der 1x3- bzw. 1x2-Phase für einen mittleren Strom von ca. 13 pA. Ein exponentieller Fit liefert die zugehörigen Zeitkonstanten.

Um auch  $I(t)$ -Kurven für verschiedene (mittlere) Ströme an einer Stelle zu analysieren, wurde während der Strommessung die Spitze langsam in Richtung Probe gefahren. Eine entsprechende  $I(t, z)$ -Kurve ist in Abb.5.14 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der typische, exponentielle Anstieg des mittleren Stroms bei linearer Verringerung des Spitzen-Proben-Abstandes  $\Delta z$ .

Im Bereich des Übergangstromes auf einer hellen Erhebung der 1x3-Phase (siehe Kap.5.5) und bei hinreichend kleiner Annäherungsgeschwindigkeit ist es möglich, die gewonnenen  $I(z, t)$ -Kurven in Segmente zu zerlegen, innerhalb derer der mittlere Strom sich nicht maßgeblich ändert und gleichzeitig genügend Fluktuationen für eine statistische Analyse vorhanden sind (siehe z. B. Inset Abb.5.14). Diese Methode hat den großen Vorteil, dass innerhalb einer Messung und an einem Ort die Stromabhängigkeit der Fluktuationen aufgezeichnet werden kann.



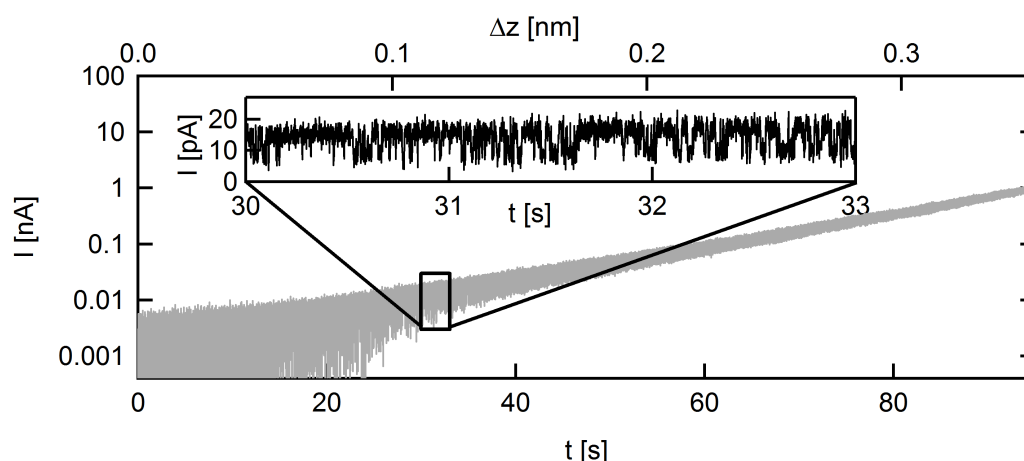


Abbildung 5.14: Typische  $I(t, z)$ -Kurve gemessen über einer hellen Erhebung der 1x3-Struktur. Bei linearer Annäherung der Spitze an die Probe steigt der (mittlere) Strom erwartungsgemäß exponentiell an. Inset: Ausschnitt von  $\Delta t = 3$  s Breite. Typische RTS-Fluktuationen sind zu erkennen.

Die zugehörige Analyse der  $I(z, t)$ -Kurven kann dann entsprechend des oben beschriebenen Schemas automatisiert durchgeführt werden <sup>5</sup>.

### 5.6.3 Lebensdauern von 1x3- und 1x2-Phase

In Abb.5.15 sind Amplitudenhistogramme für drei verschiedene mittlere Ströme (16 pA, 30 pA, 43 pA), gemessen über einer hellen Erhebung der 1x3-Struktur dargestellt. Zur besseren Lesbarkeit wurden die Daten vertikal versetzt. Gut zu erkennen ist, dass sich das Verhältnis der Flächeninhalte  $A_1$  (linker Peak, 1x2) zu  $A_0$  (rechter Peak, 1x3) mit steigendem Strom umkehrt. Bei  $\approx 30$  pA sind die Flächeninhalte ungefähr gleich groß, was auf ein 1 : 1 Verhältnis der Lebensdauern von 1x3- und 1x2-Zustand hindeutet. Diese Beobachtung deckt sich mit den Resultaten der Linienprofilanalyse aus Kap.5.1, wo für 10 pA ein vergleichbares Verhältnis von 1x3- und 1x2-Phase ( $\alpha = 0.55$ ) gefunden wurde.

Abb.5.15 belegt, dass sich auch in RTS-Messungen die in den vorherigen Kapiteln beobachtete Stromabhängigkeit (steigender Anteil der 1x2-Phase mit steigendem  $I$ ) widerspiegelt. Ein tieferer Einblick in den zugrunde liegende Mechanismus ist über die in Abb.5.16 dargestellte, stromabhängige Analyse der Zeitkonstanten möglich. Interessanterweise fällt  $\langle \tau_0 \rangle$  als Funktion des Stroms, wohingegen  $\langle \tau_1 \rangle$  im Wesentlichen konstant bleibt. Die 1x2-Phase hat daher eine vom Tunnelstrom unabhängige, konstante Lebensdauer und zeigt somit monostabiles Verhalten. Dies deutet darauf hin, dass es keine Energiebarriere für den Zerfall des 1x2-Zustandes in den 1x3-Grundzustand gibt, denn wäre dies der Fall, sollten die Übergangswahrscheinlichkeiten in beide Richtungen<sup>6</sup> über diese Barriere vom Strom abhängig sein. Diese Beobachtung unterscheidet sich deutlich von den Ergebnissen anderer Untersuchungen, bei denen für die STM-induzierte, metastabile Phase eine endliche Energiebarriere für den Zerfall gefunden wur-

<sup>5</sup>Ein Test der Auswertungsroutine an simulierten Daten (mit bekannten Zeitkonstanten) wird in Anhang 7.8 vorgestellt.

<sup>6</sup>D. h. von 1x3 nach 1x2 und von 1x2 nach 1x3.

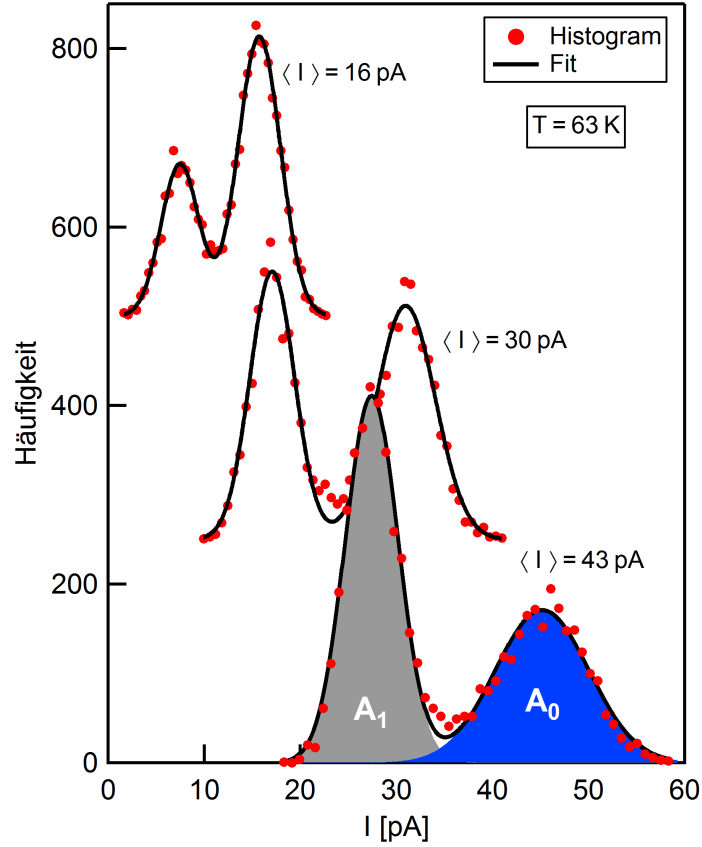


Abbildung 5.15: Amplitudenhistogramme für drei mittlere Ströme (16 pA, 30 pA, 43 pA). Das Verhältnis der Flächeninhalte  $A_1/A_0$  (für 43 pA explizit eingezeichnet) entspricht dabei dem Verhältnis der Zeitkonstanten  $\langle\tau_1\rangle/\langle\tau_0\rangle$  und ändert sich mit steigendem Strom: bei 16 pA dominiert der rechte Peak ( $A_0$ , 1x3), wohingegen bei 43 pA der Flächeninhalt unter dem linken Peak größer ist ( $A_1$ , 1x2). Aus [140, P2]

de [149, 150, 151].

Zusammenfassend kann das in Abb.5.16 gezeigte Verhalten folgendermaßen verstanden werden: die Abnahme von  $\langle\tau_0\rangle$  mit dem Strom resultiert aus der erhöhten Anregungsfrequenz, wohingegen  $\langle\tau_1\rangle$  nur vom Zerfallsmechanismus abhängt und somit keine Veränderung mit dem Strom zeigt. Trotz klarer Unterschiede im Anregungsmechanismus erinnert dieser Aspekt des Phasenübergangs an die optische Anregung molekularer Excimere, bei denen die Anregungsrate zwar von der Lichtintensität abhängig ist, die Zerfallsrate jedoch nicht. Dies hat zur Folge, dass für hohe Intensitäten die Besetzung des angeregten Zustandes sättigt.

Berücksichtigt man das in Kap.5.3 gezeigte Temperaturverhalten, sind für diesen Zerfallsprozess nachfolgende Möglichkeiten denkbar.<sup>7</sup> Zum einen könnte der Abtransport der überschüssigen Elektronen aus dem Oberflächenzustand in die Bandstruktur des Festkörpers über Phononenunterstützte Streuung vermittelt werden. Da bei tiefen Temperaturen weniger Phononen für diesen Prozess zur Verfügung stehen (mittlere Besetzungszahl  $\langle n \rangle = 1/(e^{(\hbar\omega/k_B T)} - 1)$ , [152]), ergäbe sich auf natürliche Weise eine längere Lebensdauer des angeregten Zustandes und somit

<sup>7</sup>Die Temperaturabhängigkeit des Anregungsprozesses wird hier vernachlässigt, da  $1/\langle\tau_0\rangle$  maßgeblich nur vom Strom abhängig sein sollte.

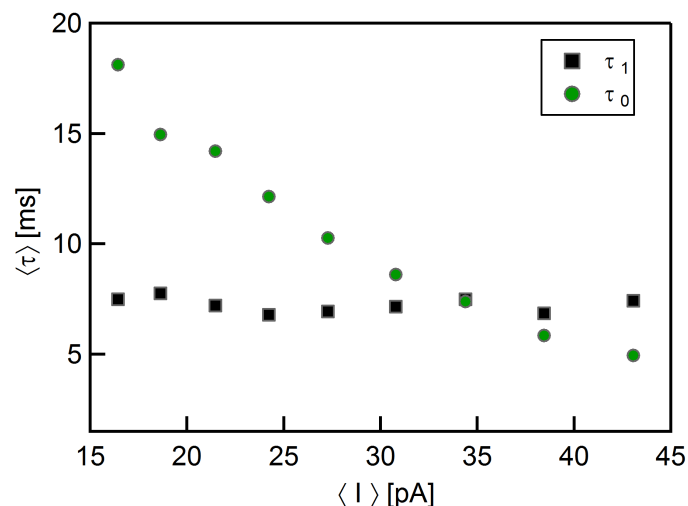


Abbildung 5.16: Lebensdauer von angeregtem (1x2) und Grundzustand (1x3) als Funktion des mittleren Stroms  $\langle I \rangle$ . Bei  $\langle I \rangle \approx 35$  pA fällt die Lebensdauer des Grundzustandes ( $\langle \tau_0 \rangle$ , grün) unter die des angeregten Zustandes ( $\langle \tau_1 \rangle$ , schwarz). Während  $\langle \tau_0 \rangle$  mit steigendem Strom fällt, bleibt  $\langle \tau_1 \rangle$  konstant. Diese Beobachtung deutet auf einen *spontanen* Zerfall des angeregten 1x2-Zustandes in den 1x3-Grundzustand hin. Aus [140, P2]

das in Abb.5.7 beobachtete Verhalten eines höheren 1x2-Anteils bei tieferen Temperaturen aber gleichem Strom.

Zum anderen könnte auch die Leitfähigkeit des Festkörpers für den Zerfallskanal relevant sein: eine überschüssige Ladung kann nur dann im Festkörper abtransportiert werden, wenn das umgebende Material eine endliche elektrische Leitfähigkeit aufweist. Aufgrund des Ausfrierens von Ladungsträgern im halbleitenden Substrat bei tiefen Temperaturen ist die Leitfähigkeit jedoch ebenfalls stark von der Temperatur abhängig [153, 143], sodass auch für dieses Szenario eine Verlängerung von  $\langle \tau_1 \rangle$  mit fallender Temperatur zu erwarten wäre. Eine Möglichkeit, beide Zerfallskanäle voneinander zu unterscheiden, wäre z. B. dadurch gegeben, dass im Fall einer Leitfähigkeitsabhängigkeit der Übergangstrom von der Konzentration der Dotieratome abhängen sollte. Für die Identifizierung des tatsächlich dominanten Prozesses für den Ladungsabtransport sind daher weitere, umfangreiche Untersuchungen nötig, die allerdings den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

## 5.7 Quantitative Analyse des Beitrags jeder Phase zur Korrugation

Die Erfahrungen und Erkenntnisse zum Phasenübergang aus den vorherigen Kapiteln erlauben es, in diesem Abschnitt eine Analysemethode zu präsentieren, mit deren Hilfe aus den Messungen eine Größe gewonnen werden kann, die für jeden beliebigen Strom direkt proportional zur Auftretenswahrscheinlichkeit einer der beiden reinen Phasen ist. Der Ansatz bietet darüber hinaus die Besonderheit, dass er auch ohne Zugang zu den reinen Phasen (also 1x3 ohne Beimischung von 1x2 bzw. umgekehrt) praktikabel ist. Dies ermöglicht einen quantitativen Vergleich des Beitrags einer Phase (zum Erscheinungsbild der Stufenkante) für verschiede-

ne Ströme. Weder die Auswertung der Standardabweichung von  $I(z)$ -Kurven (Kap.5.5), noch die Fourier-Analyse (Kap.5.3) können dies leisten.<sup>8</sup> Daher wird eine anspruchsvollere Analyse benötigt, die zudem die lokalen Abhängigkeiten der Dotiereffizienz entsprechend Abb.5.9 berücksichtigt.

Zu diesem Zweck wurden Spitzen-Proben-Abstandsmessungen ( $I(z)$ ) invertiert, um  $z(I)$  zu erhalten. Dieser Ansatz liefert Informationen zur Änderung der scheinbaren Höhe als Funktion des Stroms an einer bestimmten Position. Über eine geschickte Wahl dieser Positionen und einen anschließenden Vergleich der zugehörigen  $z(I)$ -Daten ist es möglich, die Auftretenswahrscheinlichkeit einer einzelnen Struktur (entweder 1x3- oder 1x2-Zustand) als Funktion des Stroms zu bestimmen. Dies soll im Folgenden für die Bestimmung der Auftretenswahrscheinlichkeit der 1x3-Struktur verdeutlicht werden.<sup>9</sup> Um den 1x2-Anteil entfernen zu können, wurden alle  $z(I)$ -Kurven auf einem 1x2-Raster entlang der Stufenkante extrahiert, sodass alle Kurven denselben Anteil an 1x2 aufweisen. Eventuelle Unterschiede von Kurven an verschiedenen Punkten des 1x2-Rasters können somit nicht mehr von der 1x2-Struktur herrühren. Sei

$$z^i(x) = z^i(T_i \cdot n + x), \quad \text{wobei } n \in \mathbb{N} \quad (5.3)$$

der Anteil der Periodischen Struktur  $i$  (entweder 1x2 oder 1x3) mit der Periodenlänge  $T_i$  zur gemessenen STM Korrugation. Für die gesamte topographische Korrugation gilt dann:

$$z^{1x6}(x) = z^{1x3}(x) + z^{1x2}(x)$$

Es seien  $A = z^{1x6}(T_{1x6} \cdot n)$  und  $B = z^{1x6}(T_{1x6} \cdot n + T_{1x2})$  die topographischen Daten an den Positionen  $A$  und  $B$  ( $B$  ist also im Verhältnis zu  $A$  um eine 1x2-Periodenlänge verschoben, siehe Inset von Abb.5.17). Für die Differenz  $A - B$  gilt dann:

$$A - B = [z^{1x3}(T_{1x6} \cdot n) + z^{1x2}(T_{1x6} \cdot n)] - [z^{1x3}(T_{1x6} \cdot n + T_{1x2}) + z^{1x2}(T_{1x6} \cdot n + T_{1x2})]$$

Entsprechend Gl.5.3 folgt:  $z^{1x2}(T_{1x6} \cdot n) = z^{1x2}(T_{1x6} \cdot n + T_{1x2})$ . Dies hat zur Folge, dass  $A - B$  nur noch Informationen über die 1x3-Phase enthält:

$$A - B = z^{1x3}(T_{1x6} \cdot n) - z^{1x3}(T_{1x6} \cdot n + T_{1x2})$$

Damit wird deutlich, dass dieser Ansatz die Möglichkeit bietet, den Anteil einer der beiden Phasen zu den  $z(I)$ -Kurven zu extrahieren, obwohl das „Mischungsverhältnis“ von 1x3- und 1x2-Phase in den  $z(I)$ -Kurven unbekannt ist. Zu berücksichtigen ist, dass aufgrund der Differenzbildung  $A - B$  die Methode den Anteil der 1x3-Phase im örtlichen Mittel über  $A$  und  $B$  liefert. Der laterale Versatz (also der Startpunkt des 1x2-Rasters) ist so gewählt, dass die Unterschiede in der anscheinenden Höhe zwischen Kurven an Position  $A$  und  $B$  maximal sind (siehe

<sup>8</sup>Dies liegt daran, dass zum einen die Amplituden der Fluktuationen von den lokalen Unterschieden der Korrugationsamplituden der 1x3- bzw. 1x2-Phase abhängig sind und zum Anderen an dem qualitativen Charakter der Größe  $r$  (siehe Kap.5.3).

<sup>9</sup>Die 1x3-Struktur bietet, da sie im Vergleich zur 1x2 eine höhere Korrugation aufweist, ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und eignet sich daher besser für die Analyse.

Inset von Abb.5.17). Für die Ortszuordnung der  $z(I)$ -Daten wurde die simultan aufgezeichnete Topographie ( $V_{Bias} = 1.3$  V,  $I = 3$  pA) verwendet.

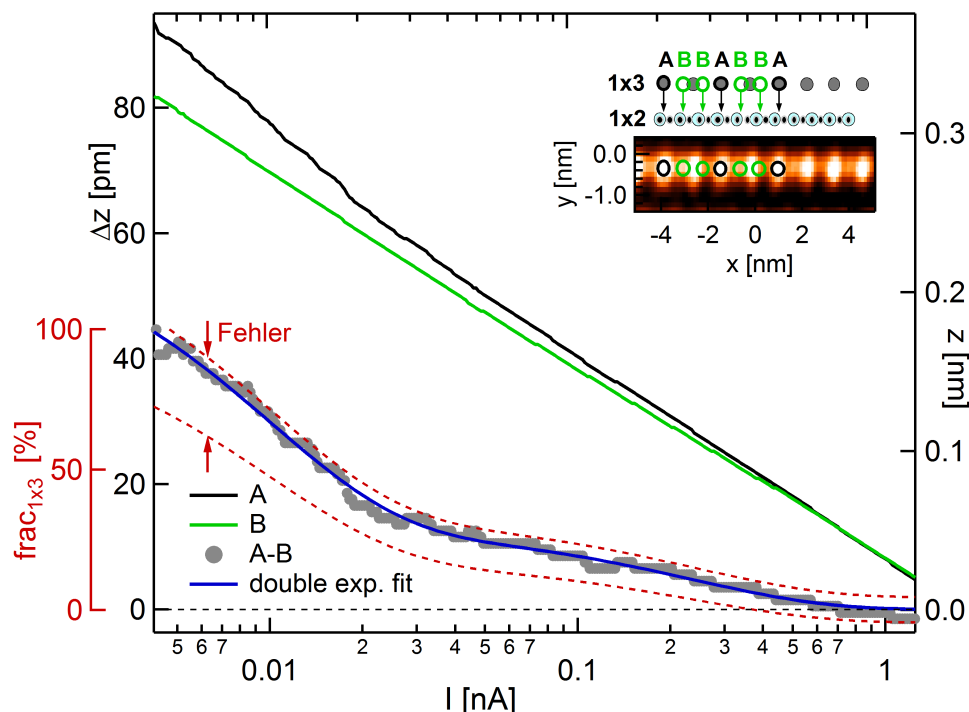


Abbildung 5.17: Spitzen-Proben-Abstand  $z(I)$  als Funktion des Tunnelstroms für die Positionen  $A$  und  $B$  (schwarze und grüne Kurve, siehe auch Inset). Die dargestellten Kurven wurden aus  $I(z)$ -Daten berechnet und über äquivalenten Positionen entlang der Stufenkante gemittelt. Die Positionen wurden dabei so gewählt, dass alle Beiträge der  $1 \times 2$ -Phase sich in der Differenz  $A - B$  gegenseitig aufheben (graue Punkte, siehe Text für eine genauere Beschreibung). Die Werte für  $A - B$  sind dabei proportional zum Anteil des  $1 \times 3$ -Beitrages. Ein doppelt-exponentieller Fit von  $A - B$  stimmt gut mit dem Verlauf überein und verdeutlicht das Sättigungsverhalten des Phasenübergangs für steigende Ströme. Zwei Exponentialfunktionen sind nötig, da wie in Abb.5.9 gezeigt auch zwei Positionen mit ausgeprägten Fluktuationen beobachtet wurden. Innerhalb des Skalierungsfehlers (rot gestrichelt) kann der absolute Anteil der  $1 \times 3$ -Struktur an der Stufenkante anhand der roten Achse abgelesen werden (Details siehe Text). Inset (oben): Schematische Darstellung inäquivalenter Positionen ( $A$  und  $B$ ) relativ zur  $1 \times 3$ -Phase. Inset (unten): simultan zu den  $I(z)$ -Kurven aufgenommene  $1 \times 3$ -Topographie bei 3 pA. Schwarze und grüne Kreise repräsentieren die Positionen  $A$  und  $B$ . Aus [121, P1]

In Abb.5.17 sind gemittelte  $z(I)$ -Kurven für die zwei unterschiedlichen Positionen  $A$  (grün) und  $B$  (schwarz) dargestellt. Die logarithmische Skala der Abszisse resultiert in einem nahezu linearen Verlauf von  $A$  und  $B$ . Zudem zeigen sich systematische Abweichungen zwischen beiden, die für niedrige Tunnelströme am größten ausfallen. Dies spiegelt direkt die Tatsache wider, dass die Positionen  $A$  und  $B$  nicht äquivalent bezüglich der  $1 \times 3$ -Phase sind. Die Differenz von  $A$  und  $B$  („ $A - B$ “, graue Punkte in Abb.5.17) ist monoton fallend als Funktion von  $I$  und nähert sich Null für große Stromwerte. Wie weiter oben erläutert wurde, stellt diese Differenz ein Maß für den Anteil an  $1 \times 3$  an der gemessenen, stromabhängigen Struktur dar. Für  $I \approx 30$  pA

zeigt  $A - B$  einen Knick, der die Kurve in zwei Abschnitte unterteilt: einen mit schneller struktureller Änderung bei niedrigen Strömen, und einen mit weniger stark ausgeprägter Änderung für  $I > 30$  pA. Da die Anregung des Phasenübergangs ein statistischer Prozess ist und hier über den Tunnelstrom vermittelt wird, ist eine exponentielle Abhängigkeit von  $I$  zu erwarten:

$$\Delta z(I) = \Delta z_0 e^{(-I/\kappa)} \quad (5.4)$$

Wobei der Parameter  $\kappa$  ein Maß für den Strom darstellt, der typischerweise nötig ist, um das System anzuregen und  $\Delta z_0$  der topographischen Differenz  $A - B$  bei einem Strom von 0 pA entspricht. Gl.5.4 offenbart ein Sättigungsverhalten von  $\Delta z(I)$  für hohe Ströme/Anregungsraten und damit Analogien zur optischen Anregung von Atomen oder Molekülen [154, 148]. Da allerdings zwei unterschiedliche Regionen, in denen Fluktuationen auftreten, beobachtet wurden (siehe Kap.5.5), wird eine doppelt-exponentielle Funktion (blaue Kurve in Abb.5.17) an den Verlauf von  $A - B$  gefittet:

$$\Delta z(I) = \Delta z_0^{(a)} e^{(-I/\kappa_a)} + \Delta z_0^{(b)} e^{(-I/\kappa_b)}$$

Der Fit liefert  $\kappa_a \approx 10$  pA und  $\kappa_b \approx 250$  pA, in hervorragender Übereinstimmung mit den Positionen der Maxima der Standardabweichung entsprechend der Analyse in Kap.5.5 bzw. Abb.5.9. Wie weiter oben erläutert, ist  $A - B$  direkt proportional zum Anteil der 1x3-Phase in Abhängigkeit vom Tunnelstrom. Bemerkenswert ist, dass zur Ableitung dieser Proportionalität die reine 1x2-Phase nicht bekannt sein muss, d. h. die Methode ist anwendbar, auch wenn nur ein Teil des Phasenübergangs experimentell aufgezeichnet wurde. Wenn die experimentellen Daten jedoch zusätzlich die reine 1x3-Phase beinhalten, kann der absolute Anteil  $frac_{1x3}(I)$  über Normalisierung von  $A - B$  auf  $(z_0^{(a)} + z_0^{(b)})$  gewonnen werden. Dies ist in Abb.5.17 über eine zusätzliche Achse (rot) für die  $A - B$  Daten illustriert. Da jedoch selbst bei 3 pA in der Stufenkantentopographie eine geringe Beimischung des 1x2-Zustandes vorhanden ist (siehe Inset von Abb.5.17 und Kap.5.1), ist  $frac_{1x3}$  mit einem Fehler behaftet. In Abb.5.17 ist daher eine Größtfehlerabschätzung dieses Skalierungsfehlers über zwei rot gestrichelte Linien eingetragen (Details zur Abschätzung dieses Fehlers finden sich im Anhang 7.9).

Die Tatsache, dass über  $frac_{1x3}(I)$  (Abb.5.17) der Anteil der 1x3-Struktur an der Stufenkante für den gesamten Strombereich qualitativ beschrieben wird, erlaubt es, die Resultate dieses Kapitels mit denen der vorherigen Abschnitte zu vergleichen. So ist laut Abb.5.17 für einen Strom von  $\approx 15$  pA der Anteil an 1x3- und 1x2-Phase ungefähr gleich groß. Dies wiederum ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Linienprofilanalyse in Kap.5.1 (55 % 1x3 bei 10 pA), dem typischen Übergangsstrom von  $\approx 10$  pA (an Position  $x_1$ ), der aus der Standardabweichungsanalyse in Kap.5.5 gewonnen wurde, und dem Parameter  $\kappa_a = 10$  pA entsprechend des doppelt-exponentiellen Fits in diesem Abschnitt. Darüber hinaus wurde in Kap.5.6.3 für einen ähnlichen Strom von ca. 30 pA ein 1 : 1 Verhältnis von  $\langle \tau_1 \rangle$  und  $\langle \tau_0 \rangle$  gefunden, was die Konsistenz der Resultate der zeitabhängigen mit denen der zeitgemittelten Analyse belegt.

## 5.8 Vergleich spektroskopischer Eigenschaften von 1x3- und 1x2-Phase

In diesem letzten Kapitel zum Phasenübergang auf Si(553)-Au soll der Einfluss der strominduzierten strukturellen Änderungen auf die elektronischen Eigenschaften der Stufenkante mittels  $dI/dV$ -Spektroskopie untersucht werden.

Auf der linken Seite in Abb.5.18a) ist die Topographie der Stufenkante für  $I = 15$  pA und  $U = 1.3$  V bei  $T = 60$  K dargestellt. Erwartungsgemäß ist das Erscheinungsbild bei diesem niedrigen Strom von der 1x3-Periodizität dominiert. Rechts neben der Topographie ist eine Graustufen-Repräsentation der zugehörigen, normalisierten  $dI/dV$ -Daten (offene Regelschleife, Setpoint: 1.3 V, 15 pA) als Funktion der Tunnelspannung und der  $x$ -Position entlang der Stufenkante (siehe schwarze gepunktete Linie in der Topographie) abgebildet. Auffällig sind zwei Erhöhungen des  $dI/dV$ -Signals bei  $\approx 0.5$  V und  $\approx 1.2$  V, wobei für letztere eine ausgeprägte Modulation in  $x$ -Richtung (entlang der Stufenkante) vorliegt. Ein vertikales Linienprofil bei 1.2 V (entlang der blauen, gepunkteten Linie in den  $dI/dV$ -Daten) ist in Abb.5.18c) dargestellt und offenbart Peaks mit 1x3-Periodizität. Die schlechte  $dI/dV$ -Signalqualität nahe 0.5 V verhindert allerdings eine entsprechende Analyse für diese Spannung.

Topographie und  $dI/dV$ -Daten desselben Probenbereichs, gemessen bei einem deutlich höheren Strom von  $I = 3$  nA, sind in Abb.5.18b) zu sehen. Erwartungsgemäß zeigt das Topographie-Bild nun eine 1x2-Periodizität (links in Abb.5.18b)). Wieder sind die zugehörigen  $dI/dV$ -Daten (Setpoint: 1.3 V, 3 nA) entlang der Stufenkante in einem Graustufenbild daneben abgebildet. Innerhalb des untersuchten Spannungsbereiches zeigt sich hier ein dominantes Feature bei ca. 0.5 V und ein schwächeres Feature nahe der Stabilisierungsspannung von 1.3 V. Ein Linienprofil bei 0.5 V (entlang der rot gestrichelten Linie in Abb.5.18b)) und ein weiteres bei 1.2 V (entlang der blau gestrichelte Linie) sind in Abb.5.18d) dargestellt (rote bzw. blaue Kurve). Für die Daten bei 0.5 V ist eine deutliche 1x6-Modulation zu erkennen, wohingegen bei 1.2 V eine 1x2-Periode entlang der  $x$ -Richtung vorliegt.

Die Übereinstimmung der Periodizitäten in den  $dI/dV$ -Daten nahe der Stabilisierungsspannung mit den Periodizitäten der zugehörigen Topographie ist dabei nicht überraschend, da das Erscheinungsbild der Topographie bei einer bestimmten Spannung eng verknüpft ist mit den ortsabhängigen Features der LDOS nahe dieser Spannung [43].

Auf den ersten Blick scheinen die Spektroskopiedaten in Abb.5.18b) einem allein durch den Tunnelstrom induzierten Phasenübergang zu widersprechen, da unterschiedliche Periodizitäten als Funktion der Spannung innerhalb eines  $dI/dV$ -Datensatzes beobachtet werden (siehe Abb.5.18d)). Für die in Abb.5.18 gezeigten STS-Messungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese bei offener Regelschleife aufgezeichnet wurden. Der Spitzen-Proben-Abstand war daher während allen Spektren konstant, sodass beim Verringern der Spannung ebenfalls der Strom fallen musste. Dies erklärt direkt die beobachtete 1x6-Periodizität in Abb.5.18d), wie anhand von simultan aufgezeichneten  $I(V)$ -Daten verdeutlicht werden kann. Abbildung 5.18e) zeigt eine solche, über die gesamte Stufenkante gemittelte  $I(V)$ -Kurve, die gleichzeitig zu den Spektroskopiedaten aus Abb.5.18b) aufgenommen wurde. Gut zu erkennen ist der oben be-

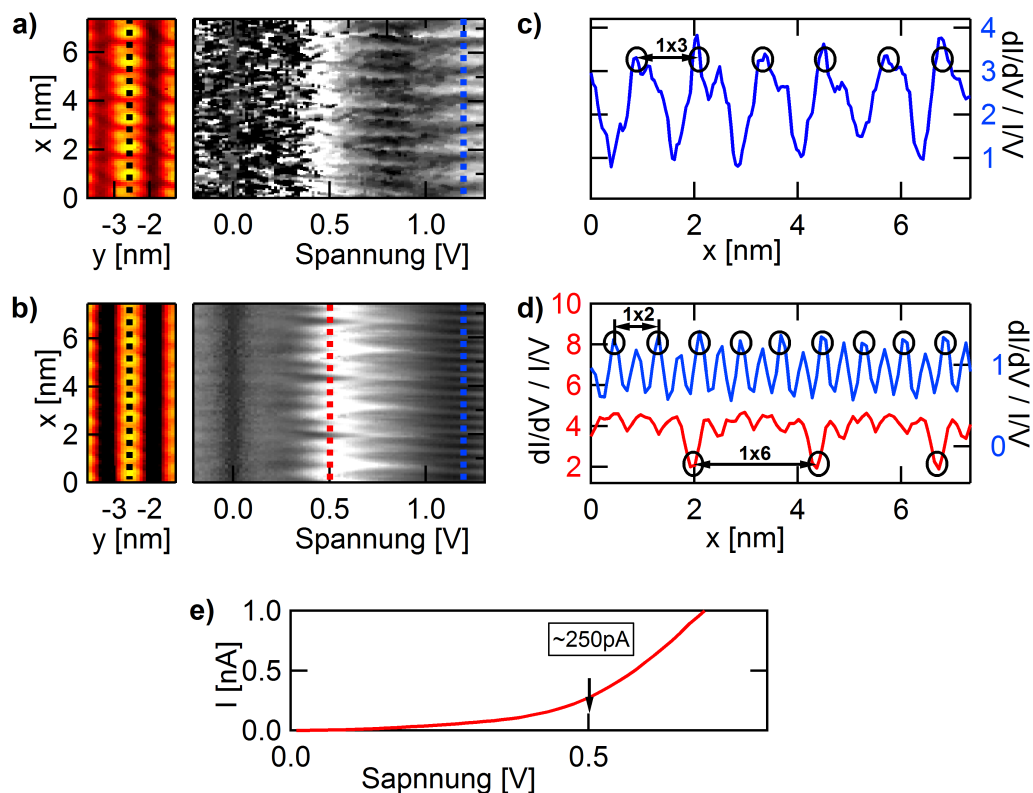


Abbildung 5.18: Topographie ( $V_{Bias} = 1.3$  V, farbig, links) und zugehörige  $dI/dV/(I(V))$ -Daten (grau, Mitte, Stabilisierungsspannung  $V_{stab} = 1.3$  V, offene Regelschleife) einer Stufenkante für a) 15 pA und b) 3 nA. Die Spektroskopiedaten wurden dabei entlang der schwarz gestrichelten Linien in den Topographiebildern aufgenommen. In c) und d) sind Linienprofile der Spektroskopiedaten (genommen entlang der farbigen gestrichelten Linien) dargestellt: für Spannungen ähnlich der Setpointspannung (blau) werden in den Spektroskopiedaten dieselben Periodizitäten wie im zugehörigen Topographiebild beobachtet (graue Kreise). In b) ist in der Profilkarte für 0.5 V eine ausgeprägte  $1 \times 6$ -Periodizität zu sehen. e): Über der Stufenkante (entlang der gestrichelten Linie in der Topographie von b)) gemittelte  $I(V)$ -Kurve.



beschriebene Abfall des Stroms beim Verringern der Spannung, sodass bei  $V = 0.5$  V nicht mehr der Setpointstrom von 3 nA, sondern nur noch ca. 250 pA vorliegen. Wie Abb.5.7 in Kap.5.3 entnommen werden kann, liegt der Wert für  $r$  bei 60 K und 250 pA nahe der Null, was auf signifikante Anteile des 1x3- und 1x2-Zustandes hindeutet. Die 1x6-Periodizität in Abb.5.18d) kann daher als Konsequenz des verringerten Tunnelstroms während der Spektroskopie verstanden werden.

Bei der für die STS-Untersuchungen gewählten Temperatur von 60 K können sowohl 1x3- als auch 1x2-Phase derselben Stufenkante analysiert werden. Leider beschränkt die Temperatur bzw. Stromabhängigkeit des Phasenübergangs den verfügbaren Strombereich, um die reine 1x3 bei 60 K zu beobachten, auf Werte unter 10 pA. Für spektroskopische Messungen ist ein Setpointstrom von wenigen pA jedoch äußerst problematisch, da, wie oben beschrieben, während der Spektroskopie mit offener Regelschleife der Strom mit der Spannung abfällt. Dies sorgt für ein signifikant reduziertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, sodass, wie in Abb.5.18 zu erkennen, für  $V < 0.5$  V die Datenqualität zu schlecht wird, um verlässliche Aussagen über spektrale Eigenschaften treffen zu können. Da STS-Untersuchungen der Si(553)-Au in der Literatur bislang jedoch ausschließlich die 1x3-Phase betreffen, ist ein Vergleich der Daten dieses Abschnitts mit anderen Untersuchungen schwierig.

Die hier vorgestellten Spektroskopiedaten stellen jedoch eine wertvolle Erweiterung des Parameterraumes dar, da zum ersten Mal die angeregte 1x2-Phase mit STS untersucht wurde. Darüber hinaus konnten die beobachteten Periodizitäten der spektralen Features hervorragend im Rahmen des Modells der transienten Dotierung erklärt werden. Zudem verdeutlichen die vorgestellten Ergebnisse, dass bei Spektroskopiemessungen an Si(553)-Au mit offener Regelschleife die Änderung des Tunnelstroms während eines Spektrums Einfluss auf das gemessene Spektrum selbst hat. Diese Erkenntnis ist potentiell auch für andere Systeme mit strominduzierten Strukturänderungen von Relevanz.

## 5.9 Zusammenfassung und Diskussion der Resultate auf Si(553)-Au

In diesem Abschnitt wurde der tunnelstrominduzierte Phasenübergang an den Stufenkanten der Si(553)-Au-Oberfläche untersucht. Die beobachteten Periodizitäten ändern sich dabei von einer 1x3 für den Grundzustand über eine scheinbare 1x6 hin zu einer 1x2 mit steigendem Strom bzw. fallender Temperatur. Aus der Linienprofilanalyse der topographischen Korrugation (Abb.5.3) folgt, dass der graduell erscheinende Phasenübergang über eine lineare Superposition der beiden reinen Phasen (1x3 bzw. 1x2) beschrieben werden kann. Als Konsequenz der schnellen Fluktuation zwischen 1x3- und 1x2-Phase wird im Übergangsbereich eine 1x6-Struktur beobachtet, welche jedoch nicht mit einer seitens der Theorie vorhergesagten antiferromagnetischen, spinpolarisierten 1x6-Struktur [73] verwechselt werden sollte. Über eine Analyse der relativen Ausrichtung der beiden reinen Phasen kann geschlussfolgert werden, dass die hellen Erhebungen der 1x2-Phase ihren Ursprung in der Reihe von Si-Atomen direkt hinter der Stufenkante (auf derselben Terrasse) haben.

Die temperaturabhängige Untersuchung der beobachteten Periodizitäten erlaubt es darüber hinaus, ein qualitatives Diagramm (Abb.5.7) der zum Erscheinungsbild der Stufenkante beitragenden Phasen als Funktion des Tunnelstroms und der Temperatur zu erstellen. Es zeigt sich dabei, dass der Übergang zum strominduzierten  $1 \times 2$ -Zustand bei kleineren Strömen erfolgt, wenn die Temperatur reduziert wird. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann jedoch gut über das vorgeschlagene Modell der transienten Dotierung über den Tunnelstrom verstanden werden. Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen bestätigen dabei dieses Szenario, nach dem über injizierte Elektronen eine Dotierung der Stufenkante hervorgerufen und somit (bei Dotierungen oberhalb eines Schwellwertes) temporär eine normalerweise energetisch höhere Phase stabilisiert werden kann.

Die Analyse von Fluktuationen in  $I(z)$ -Kurven, welche an verschiedenen Positionen entlang der Stufenkante gemessen wurden, zeigt, dass der typische Übergangstrom zwischen zwei hellen Erhebungen der  $1 \times 3$ -Phase deutlich höher ist als direkt auf einer solchen Erhebung (Abb. 5.9). Dieses Resultat deutet somit auf eine ortsabhängige Anregungswahrscheinlichkeit hin. Eine anschließende genauere Untersuchung der Fluktuationen identifiziert das Übergangsverhalten als zufälliges Telegraphenrauschen. Über eine entsprechende statistische Analyse der Fluktuationen gelang es, die Zeitkonstanten als Funktion des Stroms für beide Phasen zu extrahieren. Die Unabhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustandes vom Strom deutet dabei darauf hin, dass für den Zerfall des Zustandes keine Energiebarriere überwunden werden muss.

Basierend auf Spitzen-Proben-Abstandsmessungen wurde im Anschluss eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, quantitativ den Beitrag jeder Phase zum Erscheinungsbild der Stufenkante für den gesamten Strombereich zu extrahieren. Es zeigt sich eine exponentielle Sättigung des angeregten Zustandes mit dem Strom und eine gute Übereinstimmung der zugehörigen Abklingkonstanten mit den typischen Übergangsströmen aus der Fluktuationsanalyse. Abschließend wurden erste spektroskopische Untersuchungen beider Phasen der Stufenkante vorgestellt. Die Analyse zeigt, dass unter Berücksichtigung des während der Spektroskopie variierenden Stroms alle gefundene Periodizitäten auf natürliche Weise verstanden werden können.

Auffällig an dem hier gefundenen dynamischen, monostabilen Phasenübergang ist die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, die sich in Form von höheren Anregungswahrscheinlichkeiten bei tieferen Temperaturen äußert. Dieses Ergebnis legt nahe, dass nicht zwangsläufig bei Tieftemperatur-STM-Messungen immer der Grundzustand zu erwarten ist. In der Tat zeigt sich, dass tatsächlich höhere Temperaturen nötig sein können, um den Grundzustand beobachten zu können.

Eine vergleichbare Abhängigkeit von Tunnelstrom und Temperatur wurde auch auf dem System Sn/Ge(111) beobachtet [155]. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Messungen, bei denen die  $1 \times 2$ -Phase nur einmal im Phasendiagramm auftritt, ist das Erscheinungsbild der Tieftemperatur (TT)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Phase des Systems Sn/Ge(111) identisch mit dem der Raumtemperatur (RT) Phase dieses Systems, wobei für die TT und die RT  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Phase gilt, dass sie aus einer fluktuierenden  $3 \times 3$  resultieren [156, 157].<sup>10</sup> Darüber hinaus bleibt die Fluktuationsrate der LT  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

<sup>10</sup>Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass über den Ursprung der LT  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Phase auf Sn/Ge(111) noch diskutiert wird [155, 158, 159, 160].

nahezu konstant unterhalb von 20 K, sogar bei Variation des Tunnelstroms [161]. Für Si(553)-Au hingegen nähert sich die Fluktuationsrate (für hinreichend kleine Ströme) 0 Hz, sowohl für hohe als auch für tiefe Temperaturen, da das System immer in eine der beiden Phasen gedrängt wird. Diese Unterschiede deuten darauf hin, dass den Phasenübergängen auf Si(553)-Au und Sn/Ge(111) fundamental andere Mechanismen zugrunde liegen. Trotz dieser Unterschiede könnte die in der vorliegenden Arbeit beobachtete vergleichbare Strom- bzw. Temperaturabhängigkeit zusammen mit dem hier vorgeschlagenem Mechanismus der transienten Dotierung bei der Aufklärung von ähnlichen Nichtgleichgewichtseffekten wie z. B. auf Sn/Ge(111) oder Si(100) (siehe [162]) helfen.

Abschließend sei nochmals betont, dass über konventionelles Dotieren mit Adatomen die 1x2-Phase nicht zugänglich ist, denn zusätzliche Dotieratome auf der Oberfläche unterbrechen die atomaren Ketten bzw. teilen diese in kleinere Segmente und stellen somit eine massive Störung des 1D Systems dar [65, 64]. Das hier vorgestellte transiente Dotieren ist weit weniger störend und erlaubt darüber hinaus eine einfache und kontinuierliche Variation der Dotierung. Die Möglichkeit, einen dynamischen Phasenübergang präzise über transientes Dotieren zu kontrollieren, könnte zudem neue Perspektiven für systematische Manipulationen von niederdimensionalen Systemen eröffnen, indem, wie hier vorgestellt, der Zugriff auf bestimmte Bereiche des von der Dotierung abhängigen Phasendiagramms ermöglicht wird, die sonst nicht zugänglich wären.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden STM- und STS-Untersuchungen sowohl an quasi 1D Kettensystemen auf Siliziumoberflächen als auch an metallischen Co-Inseln auf Cu(111) vorgestellt. Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Resultate zusammengefasst und ein Ausblick gegeben werden. Für ein detaillierteres Resümee aller Ergebnisse sei der Leser auf die Zusammenfassungen der jeweiligen Kapitel verwiesen (Kap.3.4, 4.4, 5.9).

Für die Si(111)-(5x2)-Au-Oberfläche konnte gezeigt werden, dass mittels spektroskopischer Untersuchungen von Feldemissionsresonanzen (FER) im Energiebereich nahe bzw. oberhalb der Vakuumenergie Zugang zu den Eigenschaften des Oberflächenpotentials im Bereich nahe der Oberfläche bis weit ins Vakuum hinaus gewonnen werden kann. Die Resultate erlauben es, den Übergang von lokalen, über die Struktur der Oberfläche bestimmten Eigenschaften des Oberflächenpotentials zu makroskopischen Kenngrößen des Festkörpers wie beispielsweise der Austrittsarbeit zu verstehen. Wichtige Erkenntnisse dabei sind, dass Potentialunterschiede benachbarter Kettenstrukturen nichtlinear ins Vakuum abklingen und dass die laterale Ausdehnung von FER-Zuständen durchaus größer sein kann als der Abstand zur Nachbarkette.

Interessant wäre es zu untersuchen, ob auch auf ähnlichen Systemen vergleichbare Unterschiede im Oberflächenpotential vorliegen. Insbesondere die hier gefundenen, vergleichsweise großen, elektrischen Feldkomponenten in der Ebene könnten dabei erheblichen Einfluss auf katalytische, elektronische oder Spin-bezogene Eigenschaften von nanostrukturierten Oberflächen haben.

Einen ersten Ansatz in dieser Richtung stellt die ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellte Untersuchung zum Oberflächenpotential von magnetischen Co-Inseln auf Cu(111) dar. Wiederum auf Messungen von FER basierend konnte gezeigt werden, dass die unterschiedliche Magnetisierung einzelner Inseln sich in kleinen, aber nur langsam in  $z$ -Richtung ausgleichenden Unterschieden im Oberflächenpotential manifestieren.

Aus dieser Beobachtung ergibt sich eine Perspektive für zukünftige STM-basierte Untersuchungen magnetischer Nanostrukturen: So könnte der Versuch lohnenswert sein, den beobachteten, spinabhängigen Kontrastmechanismus für die höheren FER zu einer vergleichsweise schnellen Spin-Kartierungs Methode für nanostrukturierten Oberflächen weiterzuentwickeln. Darüber hinaus wären spinaufgelöste Untersuchungen der Bandstruktur im Energiebereich von  $E_{vac}$  bis 10 eV oberhalb der Vakuumenergie von Co-Inseln auf Cu(111) äußerst hilfreich, um den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ansatz zur physikalischen Ursache der spinabhängigen FER-Aufspaltung zu überprüfen.

Im letzten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass über die reine Untersuchung der Eigenschaften niederdimensionaler Systeme hinaus auch deren gezielte Manipulation mit dem STM möglich ist. So wurde für die Si(553)-Au-Oberfläche der tunnelstrominduzierte, reversible Pha-

senübergang von einer 1x3- zu einer 1x2-Periodizität realisiert. Die untersuchte Abhängigkeit des Phasenübergangs vom Tunnelstrom und der Temperatur erlaubt es, ein einfaches Phasendiagramm des Überganges zu erstellen. Des Weiteren konnte über zeitaufgelöste Messungen der Übergang als schnelles Fluktuieren zwischen beiden Phasen charakterisiert werden. Alle beobachteten Eigenschaften sind dabei mit Hilfe von transienter, über den Tunnelstrom induzierter Elektronendotierung erklärbar. Besonders beachtenswert ist der Umstand, dass es sich bei der 1x2-Phase um einen „versteckten Zustand“ handelt, welcher mit statischen Methoden nicht beobachtet werden kann. Darüber hinaus legen die hier vorgestellten Ergebnisse nahe, dass nicht zwangsläufig Messungen bei niedrigen Temperaturen automatisch den Grundzustand des untersuchten Systems widerspiegeln.

Da es sich bei der Si(553)-Au nur um eine von vielen Oberflächen handelt, welche nach Verdampfung mit Gold atomare Ketten ausbilden, drängt sich die Frage auf, ob eine ähnlich Manipulation auch für verwandte, vizinale System (wie z. B. Si(557)Au, Si(335)Au usw., siehe z. B. [67]) realisierbar ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse stellen somit eine Referenz und einen Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen in dieser Richtung dar.

Aber auch in Bezug auf die Si(553)-Au-Oberfläche bleiben noch einige Fragen offen. So ist die atomare Komposition der 1x2-Phase noch nicht abschließend aufgeklärt. Hier wäre Unterstützung seitens der Theorie in Form von detaillierten Strukturuntersuchungen wünschenswert. Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit die elektronische Struktur der 1x2-Phase nur teilweise untersucht werden. Um den Einfluss des Phasenüberganges auf Spektroskopiedaten mit offener Regelschleife zu unterbinden, sollten zukünftige STS-Untersuchungen zur 1x2 dabei mit geschlossener Regelschleife<sup>1</sup> und hinreichend hohem Strom bzw. bei niedrigen Temperaturen erfolgen. Abschließend sei erwähnt, dass der hier vorgestellte Mechanismus der transienten Dotierung neue Denkanstöße liefern könnte für die adatom- bzw. dotieratomfreie Manipulation von Halbleiter-Nanostrukturen.

---

<sup>1</sup>d.h. bei konstantem Tunnelstrom

## 7 Anhang

### 7.1 Analytische Lösung der Laplace-Gleichung

Für die in Kap.3.2 zu findende Situation einer periodischen Potentialmodulation an der Oberfläche der Probe soll im Folgenden der Potentialverlauf in Richtung Vakuum genähert werden. Dazu wird die 2D Laplace-Gleichung  $\Delta\phi(x, y) = 0$  analytisch unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst. In Abb.7.1 ist das Problem skizziert. An der Oberfläche ( $x = 0$ ) sei in  $y$ -Richtung eine Potentialmodulation der Form  $\phi(x = 0, y) = V_0 \sin(\frac{2\pi}{a} \cdot y)$  gegeben.

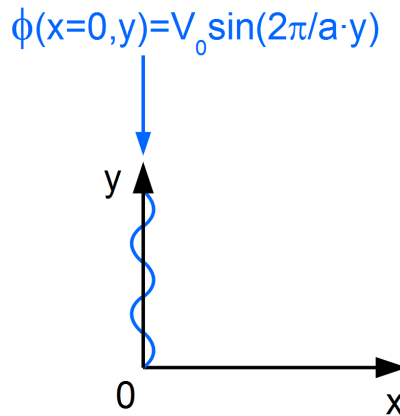


Abbildung 7.1: Zum Potentialverlauf in Richtung senkrecht zur Oberfläche ( $x$ -Richtung): An der Oberfläche ( $x = 0$ ) sei die Potentialmodulation  $\phi(x = 0, y) = V_0 \sin(\frac{2\pi}{a} \cdot y)$  zu finden.

Über den Produktansatz  $\phi(x, y) = X(x) \cdot Y(y)$  können  $x$ - und  $y$ -Komponenten separiert werden.  $k$  stellt dabei eine beliebige Separationskonstante dar:

$$\Delta\phi(x, y) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x, y) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\phi(x, y) = Y(y)\frac{d^2X(x)}{dx^2} + X(x)\frac{d^2Y(y)}{dy^2} = 0$$

sodass:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2X(x)}{dx^2} = k^2$$

bzw:

$$\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2Y(y)}{dy^2} = -k^2$$

Für  $k = 0$  kann keine den Randbedingungen genügende Lösung gefunden werden. Für  $k \neq 0$  ist dies jedoch möglich:

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2} - k^2X(x) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d^2Y(y)}{dy^2} + k^2Y(y) = 0$$

woraus sich mit den Ansätzen  $X = e^{\lambda x}$  bzw.  $Y = A_1 \sin(ky) + A_2 \cos(ky)$  ergibt:

$$X(x) = B_1 e^{kx} + B_2 e^{-kx} \quad \text{bzw.} \quad Y(y) = A_1 \sin(ky) + A_2 \cos(ky)$$

Für  $\phi$  gilt somit:

$$\phi(x, y) = (B_1 e^{kx} + B_2 e^{-kx}) \cdot (A_1 \sin(ky) + A_2 \cos(ky))$$

Aus der geforderten Periodizität  $a$  in  $y$ -Richtung bei  $x = 0$ :  $\phi(x = 0, y) = \phi(x = 0, y + n \cdot a)$  ( $n \in \mathbf{N}$ ) folgt dabei sofort, dass  $k = \frac{2\pi}{a}$ . Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden  $\alpha$  und  $\beta$  eingeführt entsprechend:

$$\begin{aligned} \phi(x, y) &= (B_1 A_1 \sin(2\pi/a \cdot y) + B_1 A_2 \cos(2\pi/a \cdot y)) e^{2\pi/a \cdot x} \\ &\quad + (B_2 A_1 \sin(2\pi/a \cdot y) + B_2 A_2 \cos(2\pi/a \cdot y)) e^{-2\pi/a \cdot x} \\ &= \alpha e^{2\pi/a \cdot x} + \beta e^{-2\pi/a \cdot x} \end{aligned}$$

Das Potential muss darüber hinaus für hinreichend große Werte von  $x$  verschwinden  $\phi(x \rightarrow \infty, y) = 0$ , sodass  $\alpha = 0$  gelten muss. Wird nun noch die Definition des Potentials bei  $x = 0$  berücksichtigt:  $\phi(x = 0, y) = V_0 \sin(2\pi/a \cdot y) = \beta e^{-2\pi/a \cdot 0}$ , so gilt  $\beta = V_0 \sin(2\pi/a \cdot y)$ . Jetzt kann das Potential angegeben werden zu:

$$\phi(x, y) = V_0 \sin(2\pi/a \cdot y) e^{-2\pi/a \cdot x}$$

## 7.2 Das Numerov-Verfahren

Für die Simulation der FER-Peakpositionen in Kap.3.2 wurde die Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst. Das dazu verwendete Numerov-Verfahren soll hier kurz vorgestellt werden.

Bei der zeitunabhängigen, eindimensionalen Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V \Psi(x) = E \Psi(x)$$

handelt es sich um eine lineare, homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung der Form:

$$\ddot{y}(x) + k(x) \cdot y(x) = 0 \quad (7.1)$$

wobei für  $k$  gilt:  $k(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E - V(x))$ . Beginnend mit zwei Startwerten  $y(x_0) = y_0$  und  $y(x_1) = y_1$  werden alle weiteren Punkte  $x_n$  der Lösung in Vorwärts- ( $n \rightarrow n + 1$ ) bzw. Rückwärtsrichtung ( $n \rightarrow n - 1$ ) iterativ berechnet. Mit dem Diskretisierungsintervall  $h$  kann über eine Taylor-Entwicklung für die Punkte in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung angegeben wer-



den:

$$y_{n+1} = y(x_n + h) = y(x_n) + h\dot{y}(x_n) + \frac{h^2}{2}\ddot{y}(x_n) + \frac{h^3}{6}y^{(3)}(x_n) + \frac{h^4}{24}y^{(4)}(x_n) + \dots \quad (7.2)$$

$$y_{n-1} = y(x_n - h) = y(x_n) - h\dot{y}(x_n) + \frac{h^2}{2}\ddot{y}(x_n) - \frac{h^3}{6}y^{(3)}(x_n) + \frac{h^4}{24}y^{(4)}(x_n) + \dots \quad (7.3)$$

Bricht man die Reihenentwicklung nach dem 5. Term ab, so findet man:

$$y_{n+1} + y_{n-1} = 2y(x_n) + h^2\ddot{y}(x_n) + \frac{h^4}{12}y^{(4)}(x_n)$$

woraus sich ein Ausdruck für die 2. Ableitung gewinnen lässt:

$$\ddot{y}(x_n) = \frac{1}{h^2} \left( y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n - \frac{h^4}{12}y^{(4)}(x_n) \right) \quad (7.4)$$

Unter Verwendung von Gl.7.1 findet man für die 4. Ableitung von  $y(x)$ :

$$\ddot{y}(x) = -k(x) \cdot y(x) \rightarrow y^{(4)}(x) = -\frac{d^2}{dx^2}(k(x) \cdot y(x))$$

Nähert man die 2. Ableitung von  $k(x) \cdot y(x)$  über finite Differenzen, so folgt:

$$y^{(4)}(x) = \frac{k_{n+1}y_{n+1} - 2k_ny_n + k_{n-1}y_{n-1}}{h^2} \quad (7.5)$$

Werden nun Gl.7.4 und Gl.7.5 in Gl.7.1 eingesetzt, erhält man:

$$\begin{aligned} -k_ny_n = \ddot{y}(x_n) &= \frac{1}{h^2} \left( y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n - \frac{h^4}{12}y^{(4)}(x_n) \right) \\ &= \frac{1}{h^2} (y_{n+1} + y_{n-1} + 2y_n) + \frac{1}{12} ((k_{n+1}y_{n+1} - 2k_ny_n + k_{n-1}y_{n-1})) \end{aligned}$$

Umgestellt nach  $y_{n+1}$  ergibt sich die Iterationsformel des Numerov-Algorithmus:

$$y_{n+1} = \frac{\left( 2y_n \cdot \left( 1 - \frac{5h^2}{12}k_n \right) - y_{n-1} \cdot \left( 1 + \frac{h^2}{12}k_{n-1} \right) \right)}{1 + \frac{h^2}{12}k_{n+1}} \quad (7.6)$$

Zusätzlich muss bei der Implementierung die zu erwartende Symmetrie der Eigenfunktionen berücksichtigt werden. Dies erfolgt typischerweise über entsprechende Wahl der Startwerte. Für *anti-symmetrische* Eigenfunktion  $y(x)$  gilt, dass bei  $x = 0$  ein Vorzeichenwechsel auftreten muss, sodass:

$$y_0 = y(0) = 0, \quad y_1 = y(h) \neq 0$$

wohingegen für *symmetrische* Eigenfunktionen gewählt werden kann:

$$y_0 = y(-h/2) \neq 0, \quad y_1 = y(h/2) = y_0$$

Die konkreten Werte für  $y_0 \neq 0$  bzw.  $y_1 \neq 0$  sind dabei beliebig, da sie entsprechend der

Normierungsbedingung:  $\int |\Psi|^2 dx = 1$  wieder herausgerechnet werden.

Der obige Algorithmus erlaubt es nun, für beliebige Energien  $E$  Funktionen  $y(x)$  zu bestimmen. Jedoch sind nicht alle möglichen  $y(x)$  auch tatsächlich normierbare Wellenfunktionen. In der Tat gilt für die meisten Energien  $E$ , dass  $y(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \pm\infty$ . Die Aufgabe besteht also darin, die Energie(eigen)werte  $E_n$  zu bestimmen, für welche  $y(x)$  normierbar ist. Dabei rechnet man jedoch nicht einfach wahllos für alle möglichen  $E$  die zugehörigen  $y(x)$  aus, sondern zerlegt einen physikalisch sinnvollen Energiebereich in kleine Intervalle. Nun kann man sich den Umstand zu Nutze machen, dass  $y(x)$  für sehr große  $x$  einen Vorzeichenwechsel erfährt, wenn innerhalb des Intervalls ein Energieeigenwert zu finden ist. Findet man einen solchen Vorzeichenwechsel, wird das entsprechende Intervall sukzessive (hier über ein Bisektionsverfahren) in kleinere Segmente zerlegt, bis der Energieeigenwert mit der gewünschten Genauigkeit (hier  $\ll 1$  mV) bestimmt wurde (siehe auch Abb.7.2 - grüne Kurven). Dieses Verfahren wird auch *Shooting-Methode* genannt [163]. Typischerweise verfeinert man bei dieser Methode das Energieintervall solange, bis eine Funktion  $y(x)$  gefunden wird, die für hinreichend große  $x$  gegen Null strebt und somit normierbar ist.

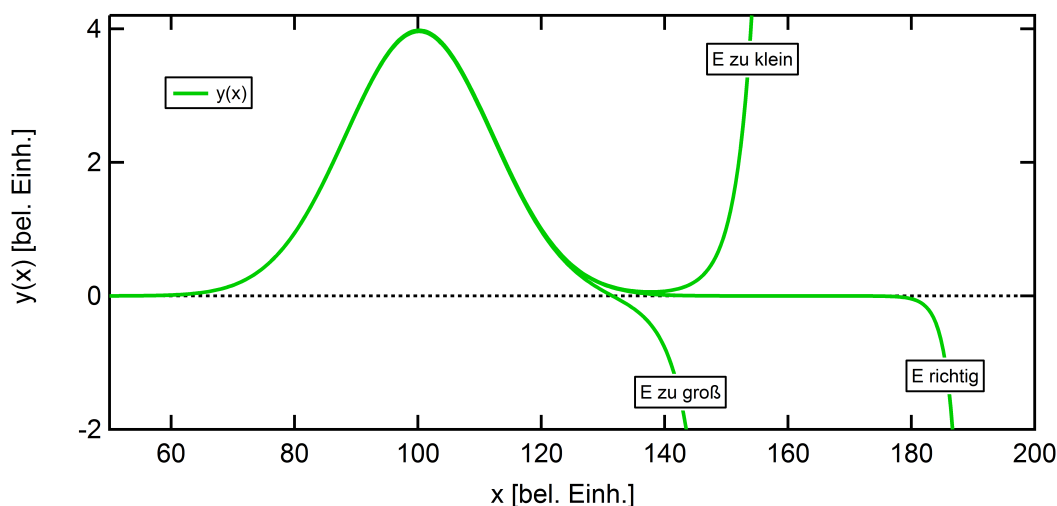


Abbildung 7.2: Über die *Shooting-Methode* bestimmte links- und rechtsseitige (grün bzw. rot) numerische Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein Parabelpotential.

### 7.3 Doppelspitzen

Die in Kap.4.2 gezeigten Topographie-Bilder und Spektroskopiekarten weisen eine recht deutliche zweifache Abbildung der Oberflächenstrukturen auf. Als Ursache für diesen Abbildungsfehler kann eine Doppelspitze identifiziert werden. Im Folgenden soll kurz erläutert werden, worum es sich dabei handelt.

Im Idealfall verjüngt sich die verwendete Spitze an ihrem Ende zu einem atomar scharfen Apex. Es ist jedoch auch möglich, dass z. B. durch Aufnahme von Adsorbaten während des Scanvorganges oder durch Spitzenänderungen während der *in-vacuo* Präparation mittels Span-

nungspulsen nicht nur ein Apex am Ende der Spitze existiert, sondern mehrere. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Proben Abstand (für niedrige Tunnelspannungen) beeinflusst eine Doppelspitze die Abbildung nur, wenn der Abstand der Teilspitzen von der Probenoberfläche sich nur wenig (vermutlich weniger als 1 nm) unterscheidet. Für Messungen bei hohen Tunnelspannungen verschärft sich die Situation jedoch, da sich im Feldemissionsmodus die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Proben Abstand qualitativ ändert (vergl. dazu Gl.2.12 und Gl.2.7). Dennoch kann auch für Messungen in diesem Modus der Einfluss der Teilspitzen separiert werden, wenn sich diese in ihren abbildenden Eigenschaften unterscheiden. Dies ist gut am Beispiel von Abb.4.7 in Kap.4.2 zu erkennen. So weist die eine Teilspitze offensichtlich Spinsensitivität auf, aus der wie im Text erläutert die beobachtete Kontrastumkehr innerhalb des rot markierten Bereiches resultiert. Die andere Teilspitze hingegen liefert dieselbe Intensität bei gleicher Spannung für die benachbarten Inseln.

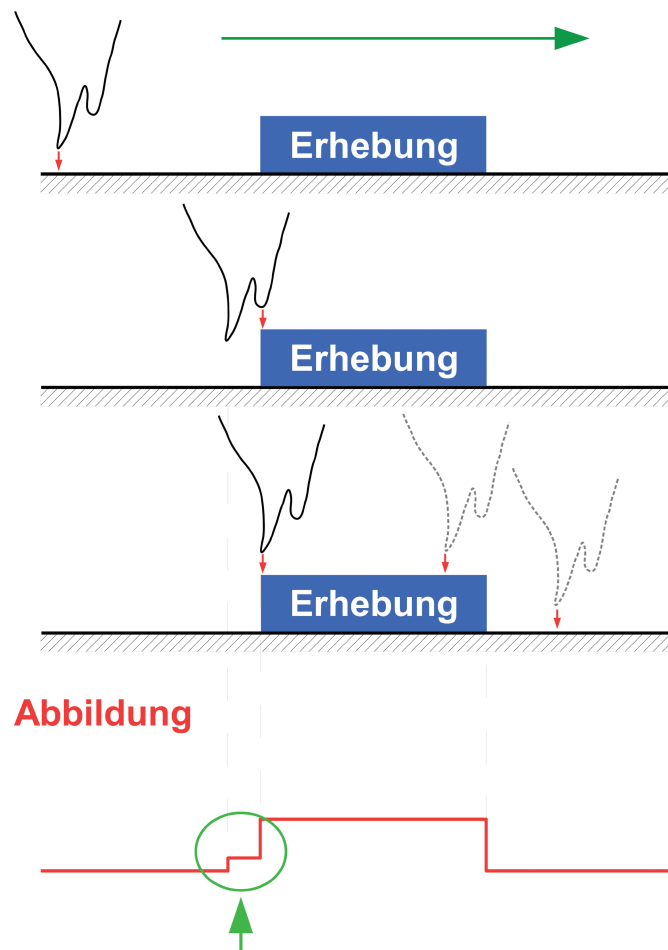


Abbildung 7.3: Einfluss einer Doppelspitze am Beispiel einer 1D Abbildung (Linienprofil). Die Verbreiterung der Abbildung aufgrund der endlichen Spitzenbreite wurde zu Darstellungszwecken in diesem Beispiel nicht berücksichtigt. Der dominante Tunnelkanal ist mit einem roten Pfeil angedeutet. Die Spitzenbewegung soll von links nach rechts verlaufen. Die resultierende Abbildung ist ganz unten im Bild dargestellt. Ein grüner Pfeil deutet auf das durch die Doppelspitze hervorgerufene Artefakt.

In Abb.7.3 ist der Abbildungsmechanismus in einer Dimension für eine mögliche Doppelspitze-

ze illustriert. Vor Erreichen der Erhebung wird der Spitzen-Probenabstand über die längere Teilspitze bestimmt. Sobald jedoch an einer Probenposition eine Erhebung unter der kürzeren Teilspitze auftaucht, öffnet sich ein zusätzlicher Tunnelkanal zwischen dieser und der Erhebung, was aufgrund des somit höheren Gesamtstromes zu einem Zurückziehen der Spitze führt. Erreicht die längere Teilspitze die Erhebung, verringert sich nochmals der Spitzen-Proben-Abstand und der zweite Tunnelkanal zur kürzeren Teilspitze verliert an Bedeutung.

## 7.4 Details zu DFT-Rechnungen zum LOP auf Si(111)-(5x2)-Au

Basierend auf First-Principle-Berechnungen der elektronischen Struktur konnte die Gleichgewichtsgeometrie der Si(111)-(5x2)-Au-Oberfläche und das selbstkonsistente elektrostatische Potential nahe der Oberfläche ermittelt werden. Hierfür wurde dasselbe Strukturmodell wie bereits in einer früheren Veröffentlichung [7] verwendet. Die Berechnungen wurden in „Slab-Geometrie“ bestehend aus vier Lagen Silizium, der rekonstruierten, obersten Lage der Oberfläche und einer Vakuumregion von 15 Å durchgeführt. Mit Ausnahme der untersten Si-Lage und ihrer passivierenden Wasserstoffschicht wurden alle Atompositionen solange relaxiert, bis die größte Kraftkomponente auf jedes Atoms kleiner war als 0.01 eV/Å. Im Rahmen der generalisierten Gradienten-Näherung der Dichtefunktionaltheorie von Perdew, Burke und Ernzerhof wurden unter Verwendung von „Projektor Augmentierten Ebenen Wellen Potentialen“ entsprechend des VASP (Vienna Ab initio Simulation Packages) Codes [164, 165] die totalen Energien und Kräfte berechnet. Die maximale Energie der ebenen Wellen lag bei 250 eV und für die Abbildung der Oberflächenbrillouinzone wurde ein 2x2-Gitter verwendet.

## 7.5 Exponentieller Verlauf des Oberflächenpotentials über Co-Inseln auf Cu(111)

Um den qualitativen Charakter des Oberflächenpotentials über einer dreieckigen Co-Insel abzuschätzen, wurde für eine repräsentative Geometrie die Laplace-Gleichung:

$$\Delta\phi(x, y, z) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\phi(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\phi(x, y, z) = 0$$

in drei Dimensionen numerisch gelöst.

Zu diesem Zweck wurde ein Quader der Kantenlänge  $n = 200$  Pixel generiert und das Potential auf dem Boden  $B$  des Quaders zu Null definiert. Einzige Ausnahme stellt eine dreieckige Fläche auf einer Seite des Quaders mit einer Kantenlänge von ca. 20 Pixeln dar, auf der für das Potential gilt  $\phi > 0$ , siehe Abb.7.4. Da sich im Halbraum über der Insel bzw. der Oberfläche nur Vakuum befindet, wird für den Rest der Quaderoberfläche  $A$  gefordert, dass die Normalenableitung ( $\vec{n}$  = Normalenrichtung) konstant bleibt:  $\frac{\partial\phi}{\partial n} = \nabla\phi \cdot \vec{n} = \text{const.}$  (stetiger Übergang des Potentials ins Vakuum auf dem Rand des Quaders, siehe auch Abb.7.4). Indem die zweiten, partiellen Ableitungen über finite Differenzen ausgedrückt werden ( $h$  hntspricht dabei der Schrittweite):

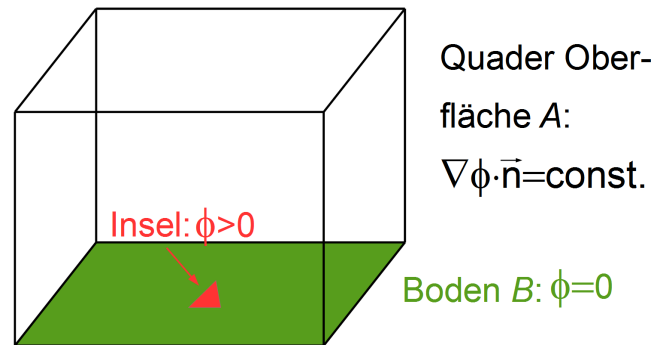


Abbildung 7.4: Zur Simulation des Potentialverlaufes über dreieckigen Co-Inseln. Der Potentialverlauf wurde durch numerisches Lösen der Laplace-Gleichung im Inneren des Quaders (d. h. ohne Oberfläche A und Boden B) genähert. Dazu wurde mit Ausnahme der roten Insel ( $\phi > 0$ ) das Potential auf B auf Null gesetzt und auf A gefordert:  $\nabla\phi \cdot \vec{n} = \text{const.}$

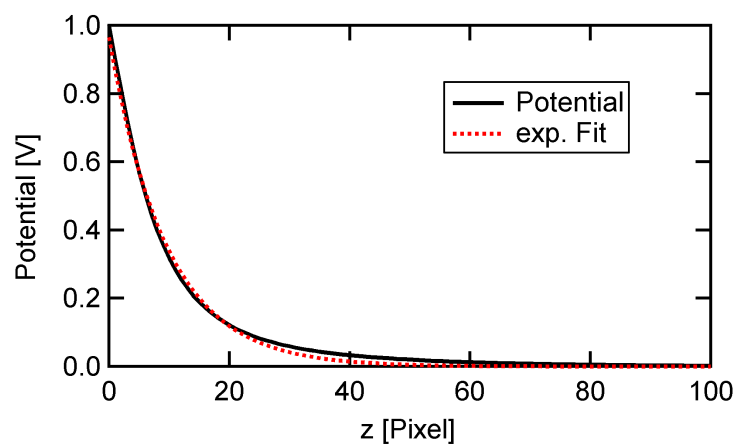


Abbildung 7.5: Genäherter Potentialverlauf über der Insel in z-Richtung (schwarz, senkrecht zur Oberfläche) und exponentieller Fit (rot).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x, y, z) &= \frac{1}{h^2} (\phi(x-h, y, z) - 2\phi(x, y, z) + \phi(x+h, y, z)) \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2} \phi(x, y, z) &= \frac{1}{h^2} (\phi(x, y-h, z) - 2\phi(x, y, z) + \phi(x, y+h, z)) \\
\frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(x, y, z) &= \dots
\end{aligned}$$

kann die Lösung der Laplace Gleichung iterativ über eine Relaxationsmethode (genauer: Jakobi-Methode) approximiert werden [163]. Effektiv wird bei diesem Verfahren in jedem Iterationsschritt der Wert des Potentials an einem beliebigen Punkt  $(x, y, z)$  durch den Mittelwert des Potentials an den Punkten  $(x \pm h, y \pm h, z \pm h)$  aus dem vorherigen Iterationsschritt ersetzt. Einzig die Potentialwerte auf dem Boden  $B$  des Quaders werden festgehalten. Die Iteration läuft dabei solange, bis die Änderung des Potentials zwischen zwei Iterationsschritten einen definierten Wert unterschreitet (hier: 0.1 %). Das resultierende Potential in Richtung senkrecht zur Insel ist in Abb.7.5 dargestellt. Über einen exponentiellen Fit kann der Verlauf gut genähert werden.

## 7.6 Zur Abschätzung des B-Feldes über Co-Nanoinseln

Im Folgenden soll aufgezeigt werden, wie das B-Feld eines homogen entlang der Achse magnetisierten Zylinders (Höhe  $h$ , Radius  $r_z$ , Magnetisierung  $M_r$  - siehe Gl.4.2 in Kap.4.3) in einer Entfernung  $d$  (entlang der Achse) berechnet werden kann. Wir beginnen mit dem Zusammenhang zwischen skalarem magnetischen Potential  $\phi$  und  $M_r$ :

$$\Delta\phi = \vec{\nabla} M_r$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet (siehe z. B. [166]):

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int_V \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{M}_r}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + \frac{1}{4\pi} \oint_F \frac{\vec{n} \cdot \vec{M}_r}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dF'$$

Dabei sind  $V$  und  $F$  das Volumen bzw. die Oberfläche des Zylinders und  $\vec{n}$  der Oberflächennormalenvektor des Zylinders. Im Volumenintegral gilt  $\vec{\nabla} \cdot \vec{M}_r = 0$ , sodass das erste Integral verschwindet. Verwendet man darüber hinaus, dass  $\vec{H} = -\vec{\nabla}\phi$ , so folgt für das Feld:

$$H(r) = -\frac{1}{4\pi} \oint_F \vec{n} \cdot \vec{M}_r \vec{\nabla} \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) dF'$$

Das Skalarprodukt  $\vec{n} \cdot \vec{M}_r$  ist Null außer auf den Stirnflächen des Zylinders, sodass:  $\vec{n} \cdot \vec{M}_r = \pm M_r$ . Entlang der Achse des Zylinders kann aufgrund der Symmetrie zudem nur eine z-Komponente des Feldes existieren, sodass der Nabla-Operator zur partiellen Ableitung in z-Richtung wird:

$$\vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rightarrow \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{\sqrt{r'^2 + (z - z')^2}} = \frac{z}{\sqrt{(r'^2 + (z - z')^2)^3}}$$

$z'$  nimmt dabei für die obere und untere Stirnfläche des Zylinders die Wert 0 oder  $+h/2$  an (untere Zylinderfläche liegt auf der  $xy$ -Ebene). Unter Verwendung von  $dF' = r' dr' d\varphi'$  folgt für das Feld:

$$H(d) = \frac{M_r}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{r_z} \frac{d \cdot r'}{\sqrt{(r'^2 + d^2)^3}} dr' - \frac{M_r}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{r_z} \frac{(d + h) \cdot r'}{\sqrt{(r'^2 + (d + h)^2)^3}} dr'$$

Nach Integration und Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen B-Feld und H-Feld im Vakuum:  $B = \mu_0 \cdot H$  folgt:

$$B(d) = \frac{\mu_0 M_r}{2} \left( \frac{(d + h)}{\sqrt{r_z^2 + (d + h)^2}} - \frac{d}{\sqrt{r_z^2 + d^2}} \right)$$

## 7.7 Details zu DFT-Rechnungen zum dotierungsinduzierten Phasenübergang auf Si(553)-Au

Für die DFT-Rechnungen wurde die Si-Oberfläche über sechs Lagen Si und eine zusätzliche, rekonstruierte Oberflächenlage mit 1x6-Einheitszelle inklusive einer Vakuumregion von 10 Å repräsentiert. Die totalen Energien und Kräfte wurden im Rahmen der generalisierten Gradienten-Näherung von Perdew, Burke und Ernzerhof mittels der im VASP Code implementierten „Projektor Augmentierten Ebenen Wellen Potentialen“ berechnet [167, 168]. Mit Ausnahme der untersten Si-Lage und ihrer passivierenden Wasserstoffschicht waren dabei alle Atome frei beweglich. Die maximale Energie der ebenen Wellen lag bei 250 eV und die Oberflächenbrillouinzone wurde mit einer 2x4-Matrix abgetastet. Der Grundzustand des neutralen Systems hat 1x3-Periodizität entlang der Si-Stufenkante und zeigt eine metastabile 1x2-Phase für höhere Energien. Die Änderung der totalen Energie dieser Phasen infolge von Elektronendotierung wurde durch systematische Variation des Dotierungsgrades und, für jeden Dotierungsgrad, vollständige Relaxation der Struktur bestimmt. Die Dotierung wurde dabei über zwei verschiedene Wege realisiert: implizit, über das Hinzufügen von Elektronen zum System inklusive einer kompensierenden, uniformen Hintergrundladung, und explizit über ersatzweises Dotieren von entweder der passivierenden Wasserstoffschicht oder der festkörperartigen Si-Plätze.

## 7.8 Test der Auswertungsroutine zur Bestimmung der Zeitkonstanten von 1x3- und 1x2-Phase

In Kap.5.6.3 wurden aus  $I(t, z)$ -Daten (gemessen über einer hellen 1x3-Erhebung) automatisiert über eine Auswertungsroutine die Zeitkonstanten ermittelt. Um die Zuverlässigkeit der

Routine zu überprüfen, wurde das Messsignal mit bekannten Zeitkonstanten simuliert und über die Routine analysiert. Das Vorgehen und die Ergebnisse dieser Überprüfung werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Für die Simulation des Messsignals wurde als Erstes Telegraphenrauschen generiert, bei dem die Zeitkonstante für das niedrige Niveau (vergl. „Niveau 1“ in Abb.5.10) konstant 20 ms betrug, wohingegen die Zeitkonstante des hohen Niveaus (vergl. „Niveau 0“ in Abb.5.10) ansteigend mit dem Strom gewählt wurde (siehe auch gestrichelte Linien in Abb.7.7). Dieses binäre Telegraphenrauschen  $R$  wurde dann überlagert mit einer exponentiell ansteigenden Funktion  $A$ , die den Anstieg der Messgröße (Tunnelstrom) mit Verringerung des Spitzen-Proben-Abstandes widerspiegelt, und Gauß-verteiltem Rauschen, welches mit der Wurzel von  $A$  gewichtet wurde. Die Wichtung basiert auf dem typischen Verhältnis von Rauschen  $N$  und Signal  $I$  entsprechend  $N \propto \sqrt{I}$  [169]. Für das simulierte Signal  $M$  gilt somit:

$$M = (N \cdot \sqrt{A} + A + R)$$

Das im Experiment beobachtete, allmähliche Abklingen der Fluktuationsamplitude (vergl. Abb.5.9) wurde durch Multiplikation von  $R$  mit einem modifizierten Gauß-Profil realisiert. Das resultierende Signal  $M$  ist in Abb.7.6 dargestellt und zeigt große Ähnlichkeit zu den gemessenen  $I(t, z)$ -Kurven (vergl. Abb.5.14).

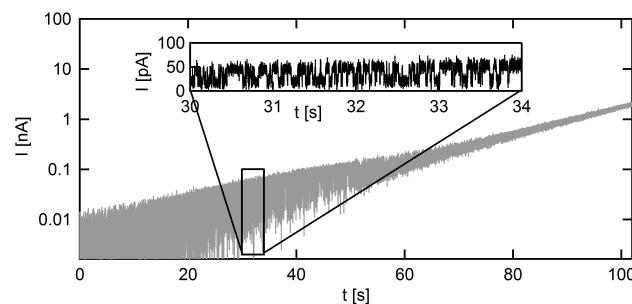


Abbildung 7.6: Simuliertes Messsignal (grau). Im vergrößerten Ausschnitt ist gut das vom Rauschen überlagerte Telegraphensignal zu erkennen.

In Abb.7.7 wurde das Ergebnis der Auswertungsroutine nach Anwendung auf das simulierte Signal dargestellt. Gestrichelte Linien repräsentieren dabei die vorab definierte Stromabhängigkeit der Zeitkonstanten des simulierten Signals. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von ermittelten Zeitkonstanten (ausgefüllte Symbole) und theoretischem Verlauf (gestrichelte Linie). Die verbleibende Abweichung ist auf Gauß'sches Rauschen zurückzuführen, wie über Variation der Rauschamplitude verifiziert werden konnte.

## 7.9 Fehlerabschätzung zum quantitativen Anteil an 1x3

In Abb.5.17 (Kap.5.7) ist über zwei rot gestrichelte Linien eine Größtfehlerabschätzung illustriert. Das Zustandekommen dieser Abschätzung soll im Folgenden kurz erläutert werden. Vom Linienprofil der Stufenkante bei 3 pA (siehe Abb.5.3a)) wurde ein variabler Anteil „c“ ei-



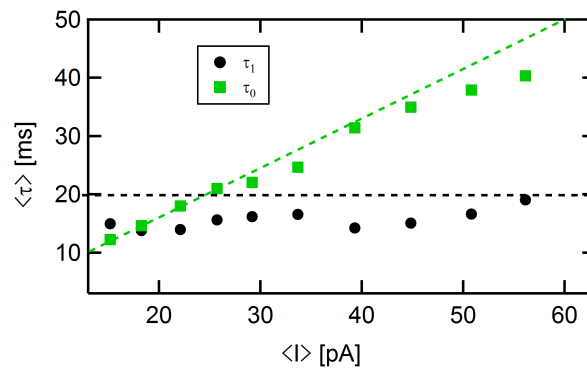


Abbildung 7.7: Vergleich der Resultate des Auswertungsalgorithmus (Symbole) mit dem, dem simulierten Signal zugrunde liegenden (somit bekannten), Verhalten der Zeitkonstanten (gestrichelte Linien). Sowohl das konstante Verhalten von  $\tau_1$  als auch der Anstieg von  $\tau_0$  mit dem Strom werden korrekt reproduziert. Verbleibende Abweichungen sind auf das Rauschen des simulierten Signals zurückzuführen.

nes ( $x$ -Drift korrigierten) 1x2-Linienprofils (Abb.5.3c)) abgezogen. Der Anteil „c“ wird dabei so gewählt, dass die verbleibende 1x2-Fourier-Komponente des 1x3-Linienprofils (Abb.5.3a)) minimiert wird. Dies ist für  $c=0.3$  der Fall, was bedeutet, dass der 1x2-Anteil in dem 3 pA-Linienprofil höchstens 30 % beträgt. Ein zusätzlicher Offset vom  $\pm 2$  pm wurde zum Fehler von  $frac_{1x3}(I)$  in Abb.5.17 hinzugefügt, um Drift, Nichtlinearitäten und rauschinduzierte Variationen der  $z$ -Position während einer  $I(z)$ -Kurve zu berücksichtigen. Dieser Offset ist offensichtlich nicht vernachlässigbar, wie für die größten Ströme nahe 1 nA zu sehen, wo die Datenpunkte (graue Punkte) idealerweise sich der Null nähern sollten.



## Publikationen

**P1** *Current-dependent periodicities of Si(553)-Au*

S. Polei, P. C. Snijders, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke

Phys. Rev. B **89**, 205420 (2014)

**P2** *Structural Transition in Atomic Chains Driven by Transient Doping*

S. Polei, P.C. Snijders, S.C. Erwin, F.J. Himpsel, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke

Phys. Rev. Lett. **111**, 156801 (2013)

*Confined Doping on a Metallic Atomic Chain Structure*

I. Barke, S. Polei, V. von Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer

Phys. Rev. Lett. **109**, 066801 (2012)

**P3** *Periodic variations in the local surface potential of Si(111)-(5x2)-Au*

S. Polei, I. Barke, S. C. Erwin, and K.-H. Meiwes-Broer

Phys. Rev. B **85**, 165414 (2012)

*Structure of AuSi nanoparticles on Si(111) from reflection high-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy*

S. Bartling, I. Barke, K. Sell, S. Polei, V. von Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer

Eur. Phys. J. D **63**, 225 (2011)

*Surface photovoltage of Ag nanoparticles and Au chains on Si(111)*

K. Sell, I. Barke, S. Polei, Ch. Schumann, V. von Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer

Phys. Stat. Sol. B **247**, 1087 (2010)



## Literaturverzeichnis

- [1] F. Himpsel, K. Altmann, R. Bennewitz, J. Crain, A. Kirakosian, J. Lin and J. McChesney, *One-dimensional electronic states at surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 11097–11113 (2001)
- [2] R. Peierls, *Quantum theory of solids* (Clarendon, 1955)
- [3] F. D. M. Haldane, 'Luttinger liquid theory' of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas, J. Phys. C **14**, 2585 (1981)
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57–61 (1982)
- [5] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Helv. Phys. Acta **55**, 726–735 (1982)
- [6] I. Barke, F. Zheng, S. Bockenhauer, K. Sell, V. v. Oeynhausen, K. H. Meiwes-Broer, S. C. Erwin and F. J. Himpsel, *Coverage-dependent faceting of Au chains on Si(557)*, Phys. Rev. B **79**, 155301 (2009)
- [7] S. C. Erwin, I. Barke and F. J. Himpsel, *Structure and energetics of Si(111)-(5x2)-Au*, Phys. Rev. B **80**, 155409 (2009)
- [8] C. Blumenstein, J. Schäfer, M. Morresi, S. Mietke, R. Matzdorf and R. Claessen, *Symmetry-Breaking Phase Transition without a Peierls Instability in Conducting Monoatomic Chains*, Phys. Rev. Lett. **107**, 165702 (2011)
- [9] P. C. Snijders, P. S. Johnson, N. P. Guisinger, S. C. Erwin and F. J. Himpsel, *Spectroscopic evidence for spin-polarized edge states in graphitic Si nanowires*, New J. Phys. **14**, 103004 (2012)
- [10] J. S. Shin, K.-D. Ryang and H. W. Yeom, *Finite-length charge-density waves on terminated atomic wires*, Phys. Rev. B **85**, 073401 (2012)
- [11] H. Oka, P. A. Ignatiev, S. Wedekind, G. Rodary, L. Niebergall, V. S. Stepanyuk, D. Sander and J. Kirschner, *Spin-Dependent Quantum Interference Within a Single Magnetic Nanostructure*, Science **327**, 843–846 (2010)
- [12] O. P. Polyakov, M. Corbetta, O. V. Stepanyuk, H. Oka, A. M. Saletsky, D. Sander, V. S. Stepanyuk and J. Kirschner, *Spin-dependent Smoluchowski effect*, Phys. Rev. B **86**, 235409 (2012)
- [13] M. V. Rastei, B. Heinrich, L. Limot, P. A. Ignatiev, V. S. Stepanyuk, P. Bruno and J. P. Bucher, *Size-dependent surface states of strained cobalt nanoislands on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **99**, 246102 (2007)

- [14] H. Manoharan, C. Lutz and D. Eigler, *Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure*, Nature **403**, 512–515 (2000)
- [15] M. Fuechsle, J. A. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck and M. Y. Simmons, *A single-atom transistor*, Nat. Nanotechnol. **7**, 242–246 (2012)
- [16] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian and R. Wiesendanger, *Realizing All-Spin–Based Logic Operations Atom by Atom*, Science **332**, 1062–1064 (2011)
- [17] J. A. Stroscio and D. M. Eigler, *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*, Science **254**, 1319–1326 (1991)
- [18] A. A. Saranin, A. Zotov, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama and K. Oura, *Structural model for the Si(111)-4x1-In reconstruction*, Phys. Rev. B **56**, 1017–1020 (1997)
- [19] K. Stokbro, U. J. Quaade, R. Lin, C. Thirstrup and F. Grey, *Electronic mechanism of STM-induced diffusion of hydrogen on Si(100)*, Faraday Discuss. **117**, 231–240 (2000)
- [20] M. Sicot, O. Kurnosikov, O. A. O. Adam, H. J. M. Swagten and B. Koopmans, *STM-induced desorption of hydrogen from Co nanoislands*, Phys. Rev. B **77**, 035417 (2008)
- [21] S. Sakulsermsuk, P. A. Sloan, W. Theis and R. E. Palmer, *Calibrating thermal and scanning tunnelling microscope induced desorption and diffusion for the chemisorbed chlorobenzene/Si(111)7x7 system*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 084002 (2010)
- [22] L. Bartels, M. Wolf, T. Klamroth, P. Saalfrank, A. Kuhnle, G. Meyer and K. Rieder, *Atomic-scale chemistry: Desorption of ammonia from Cu(111) induced by tunneling electrons*, Chem. Phys. Lett. **313**, 544–552 (1999)
- [23] T. Nishio, S. Lin, T. An, T. Eguchi and Y. Hasegawa, *Tip-induced excitation of a single vortex in nano-size superconductors using scanning tunneling microscopy*, Nanotechnology **21**, 465704 (2010)
- [24] K. Yamada, H. Sato, T. Komaguchi, Y. Mera and K. Maeda, *Local opening of a large bandgap in metallic single-walled carbon nanotubes induced by tunnel injection of low-energy electrons*, Appl. Phys. Lett. **94**, 253103 (2009)
- [25] Z. Aslam, R. Nicholls, A. A. Koos, V. Nicolosi and N. Grobert, *Investigating the Structural, Electronic, and Chemical Evolution of B-Doped Multi-walled Carbon Nanotubes as a Result of Joule Heating*, J. Phys. Chem. C **115**, 25019–25022 (2011)
- [26] P. Paufler, C. Hamann. M. Hietschold. *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Akademie-Verlag Berlin 1991, Crystal Research and Technology **27**, 476–476 (1992)
- [27] E. Merzbacher, *Quantum mechanics, 1970*, John Wiler & Sons, New York Zbl0102 **42701** (1977)
- [28] J. Bardeen, *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57–59 (1961)

- [29] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805–813 (1985)
- [30] R. J. Hamers, *Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope*, Annual Review of Physical Chemistry **40**, 531–559 (1989)
- [31] R. Feenstra, J. A. Stroscio and A. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 x 1 surface*, Surf. Sci. **181**, 295 – 306 (1987)
- [32] W. Wulfhekkel and J. Kirschner, *Spin-polarized scanning tunneling microscopy of magnetic structures and antiferromagnetic thin films*, Annual Review of Materials Research **37**, 69–91 (2007)
- [33] J. Slonczewski, *Conductance and exchange coupling of 2 ferromagnets separated by a tunneling barrier*, Phys. Rev. B **39**, 6995–7002 (1989)
- [34] D. Wortmann, S. Heinze, P. Kurz, G. Bihlmayer and S. Blugel, *Resolving complex atomic-scale spin structures by spin-polarized scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4132–4135 (2001)
- [35] A. Kubetzka, M. Bode, O. Pietzsch and R. Wiesendanger, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy with Antiferromagnetic Probe Tips*, Phys. Rev. Lett. **88**, 057201 (2002)
- [36] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, 1988)
- [37] P. Echenique and J. Pendry, *Existence and detection of Rydberg States at surfaces*, J. Phys. C **11**, 2065–2075 (1978)
- [38] M. W. Cole and M. H. Cohen, *Image-Potential-Induced Surface Bands in Insulators*, Phys. Rev. Lett. **23**, 1238–1241 (1969)
- [39] D. Straub and F. Himpsel, *Identification of image-potential surface-states on metals*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1922–1924 (1984)
- [40] G. Ferrini, C. Giannetti, D. Fausti, G. Galimberti, M. Peloi, G. Banfi and F. Parmigiani, *Effective mass and momentum-resolved intrinsic linewidth of image-potential states on Ag(100)*, Phys. Rev. B **67**, 235407 (2003)
- [41] R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber, *Electron Interferometry at Crystal Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **55**, 987–990 (1985)
- [42] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan and A. R. Williams, *Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States*, Phys. Rev. Lett. **55**, 991–994 (1985)
- [43] R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications* (Cambridge University Press, 1994)
- [44] T. Jung, Y. W. Mo and F. J. Himpsel, *Identification of Metals in Scanning Tunneling Microscopy via Image States*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1641–1644 (1995)

- [45] W. B. Su, C. S. Chang and T. T. Tsong, *Quantum size effect on ultra-thin metallic films*, J. Phys. D **43**, 013001 (2010)
- [46] R. Feenstra and J. Stroscio, *Real-space determination of surface-structure by scanning tunneling microscopy*, Phys. Scripta **T19A**, 55–60 (1987)
- [47] C. Leavens and G. Aers, *On calibration of tunneling microscope vacuum gaps using electron interferometry*, Solid State Commun. **59**, 285–290 (1986)
- [48] R. Fowler and L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*, Proc. R. Soc. A **119**, 173–181 (1928)
- [49] L. Landau, *The Theory of a Fermi Liquid*, Soviet Physics JETP-USSR **3**, 920–925 (1957)
- [50] S. van Smaalen, *The Peierls transition in low-dimensional electronic crystals*, Acta Crystallogr. Sect. A **61**, 51–61 (2005)
- [51] P. C. Snijders and H. H. Weitering, *Colloquium: electronic instabilities in self-assembled atom wires*, Rev. Mod. Phys. **82**, 307–329 (2010)
- [52] S. N. Magonov and M.-H. Whangbo, *Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis* (John Wiley & Sons, 2008)
- [53] T. Aruga, *Charge-density waves on metal surfaces*, J. Phys. C **14**, 8393–8414 (2002)
- [54] M. D. Johannes and I. I. Mazin, *Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals*, Phys. Rev. B **77**, 165135 (2008)
- [55] M. Kang and J. Lee, *Theoretical investigation of the Au textbackslash Si(111)-(5 x 2) surface structure*, Surf. Sci. **531**, 1–7 (2003)
- [56] S. C. Erwin, *Self-Doping of Gold Chains on Silicon: A New Structural Model for Si(111)-(5x2)-Au*, Phys. Rev. Lett. **91**, 206101 (2003)
- [57] S. Riikonen and D. Sánchez-Portal, *First-principles study of the atomic and electronic structure of the Si(111)-(5x2)-Au surface reconstruction*, Phys. Rev. B **71**, 235423 (2005)
- [58] H. S. Yoon, J. E. Lee, S. J. Park, I.-W. Lyo and M.-H. Kang, *Electronic and geometric structure of Si(111) – 5 × 2 – Au*, Phys. Rev. B **72**, 155443 (2005)
- [59] F.-C. Chuang, C.-H. Hsu, C.-Z. Wang and K.-M. Ho, *Honeycomb chain structure of the Au \Si(111)-(5x2) surface reconstruction: A first-principles study*, Phys. Rev. B **77**, 153409 (2008)
- [60] S. C. Erwin, I. Barke and F. J. Himpsel, *Structure and energetics of Si(111)-(5 × 2)-Au*, Phys. Rev. B **80**, 155409 (2009)
- [61] T. Abukawa and Y. Nishigaya, *Structure of the Si(111)-(5x2)-Au Surface*, Phys. Rev. Lett. **110**, 036102 (2013)



- [62] C. Hogan, E. Ferraro, N. McAlinden and J. F. McGilp, *Optical Fingerprints of Si Honeycomb Chains and Atomic Gold Wires on the Si(111)-(5x2)-Au Surface*, Phys. Rev. Lett. **111**, 087401 (2013)
- [63] J. L. McChesney, J. N. Crain, V. Pérez-Dieste, F. Zheng, M. C. Gallagher, M. Bissen, C. Gundelach and F. J. Himpsel, *Electronic stabilization of a  $5 \times 4$  dopant superlattice on Si(111) $5 \times 2$  - Au*, Phys. Rev. B **70**, 195430 (2004)
- [64] H. S. Yoon, S. J. Park, J. E. Lee, C. N. Whang and I.-W. Lyo, *Novel Electronic Structure of Inhomogeneous Quantum Wires on a Si Surface*, Phys. Rev. Lett. **92**, 096801 (2004)
- [65] I. Barke, S. Polei, V. v. Oeynhausen and K.-H. Meiwes-Broer, *Confined Doping on a Metallic Atomic Chain Structure*, Phys. Rev. Lett. **109**, 066801 (2012)
- [66] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki and T. Fukuda, *Real-time observation of the Si(111) - (7x7)-(1x1) phase-transition by scanning tunneling microscopy*, Ultramicroscopy **42**, 851–857 (1992)
- [67] J. N. Crain, J. L. McChesney, F. Zheng, M. C. Gallagher, P. C. Snijders, M. Bissen, C. Gundelach, S. C. Erwin and F. J. Himpsel, *Chains of gold atoms with tailored electronic states*, Phys. Rev. B **69**, 125401 (2004)
- [68] J. N. Crain, A. Kirakosian, K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, J. L. McChesney, J.-L. Lin and F. J. Himpsel, *Fractional Band Filling in an Atomic Chain Structure*, Phys. Rev. Lett. **90**, 176805 (2003)
- [69] E. Rashbar, *Properties of semiconductors with an extremum loop. 1. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop.*, Sov. Phys. Solid State **2**, 1109 (1960)
- [70] I. Barke, F. Zheng, T. K. Rügheimer and F. J. Himpsel, *Experimental evidence for spin-split bands in a one-dimensional chain structure*, Phys. Rev. Lett. **97**, 226405 (2006)
- [71] W. Voegeli, T. Takayama, T. Shirasawa, M. Abe, K. Kubo, T. Takahashi, K. Akimoto and H. Sugiyama, *Structure of the quasi-one-dimensional Si(553)-Au surface: Gold dimer row and silicon honeycomb chain*, Phys. Rev. B **82**, 075426 (2010)
- [72] M. Krawiec, *Structural model of the Au-induced Si(553) surface: Double Au rows*, Phys. Rev. B **81**, 115436 (2010)
- [73] S. C. Erwin and F. J. Himpsel, *Intrinsic magnetism at silicon surfaces*, Nat. Commun. **1**, 58 (2010)
- [74] K. Biedermann, S. Regensburger, T. Fauster, F. J. Himpsel and S. C. Erwin, *Spin-split silicon states at step edges of Si(553)-Au*, Phys. Rev. B **85**, 245413 (2012)
- [75] P. C. Snijders, S. Rogge and H. H. Weitering, *Competing Periodicities in Fractionally Filled One-Dimensional Bands*, Phys. Rev. Lett. **96**, 076801 (2006)

- [76] J. R. Ahn, P. G. Kang, K. D. Ryang and H. W. Yeom, *Coexistence of Two Different Peierls Distortions within an Atomic Scale Wire: Si(553)-Au*, Phys. Rev. Lett. **95**, 196402 (2005)
- [77] P. C. Snijders, S. Rogge and H. H. Weitering, *Competing Periodicities in Fractionally Filled One-Dimensional Bands*, Phys. Rev. Lett. **96**, 076801 (2006)
- [78] J. S. Shin, K.-D. Ryang and H. W. Yeom, *Finite-length charge-density waves on terminated atomic wires*, Phys. Rev. B **85**, 073401 (2012)
- [79] J. Aulbach, J. Schaefer, S. C. Erwin, S. Meyer, C. Loho, J. Settelein and R. Claessen, *Evidence for Long-Range Spin Order Instead of a Peierls Transition in Si(553)-Au Chains*, Phys. Rev. Lett. **111**, 137203 (2013)
- [80] K. Schouteden and C. Van Haesendonck, *Quantum Confinement of Hot Image-Potential State Electrons*, Phys. Rev. Lett. **103**, 266805 (2009)
- [81] A. L. Vazquez de Parga, F. J. Garcia-Vidal and R. Miranda, *Detecting Electronic States at Stacking Faults in Magnetic Thin Films by Tunneling Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4365–4368 (2000)
- [82] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal and R. Miranda, *Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)*, Phys. Rev. B **47**, 13043–13046 (1993)
- [83] M. Pedersen, I. Bönicke, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, A. Ruban, J. Nørskov and F. Besenbacher, *Growth of Co on Cu(111): subsurface growth of trilayer Co islands*, Surf. Sci. **387**, 86 – 101 (1997)
- [84] L. Diekhöner, M. A. Schneider, A. N. Baranov, V. S. Stepanyuk, P. Bruno and K. Kern, *Surface States of Cobalt Nanoislands on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **90**, 236801 (2003)
- [85] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **92**, 057202 (2004)
- [86] O. Pietzsch, S. Okatov, A. Kubetzka, M. Bode, S. Heinze, A. Lichtenstein and R. Wiesendanger, *Spin-Resolved Electronic Structure of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **96**, 237203 (2006)
- [87] C. L. Lin, S. M. Lu, W. B. Su, H. T. Shih, B. F. Wu, Y. D. Yao, C. S. Chang and T. T. Tsong, *Manifestation of Work Function Difference in High Order Gundlach Oscillation*, Phys. Rev. Lett. **99**, 216103 (2007)
- [88] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, vol. 227 (Oxford University Press New York, 1993)
- [89] A. Lucier, *Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies*, Master's thesis, McGill University, Montreal, Quebec; Canada (2004)
- [90] Z. Yu, C. M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan and I. Lyubinetzky, *Reproducible tip fabrication and cleaning for UHV STM*, Ultramicroscopy **108**, 873–877 (2008)

- [91] C. Schiller, A. A. Koomans, T. L. van Rooy, C. Schönenberger and H. B. Elswijk, *Decapitation of tungsten field emitter tips during sputter sharpening*, Surf. Sci. **339**, L925–L930 (1995)
- [92] S. Ceballos, G. Mariotto, S. Murphy and I. Shvets, *Fabrication of magnetic STM probes and their application to studies of the  $Fe_3O_4(001)$  surface*, Surf. Sci. **523**, 131 – 140 (2003)
- [93] A. Li Bassi, C. S. Casari, D. Cattaneo, F. Donati, S. Foglio, M. Passoni, C. E. Bottani, P. Biagioni, A. Brambilla, M. Finazzi, F. Ciccacci and L. Duò, *Bulk Cr tips for scanning tunneling microscopy and spin-polarized scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **91**, 173120 (2007)
- [94] A. Schlenhoff, S. Krause, G. Herzog and R. Wiesendanger, *Bulk Cr tips with full spatial magnetic sensitivity for spin-polarized scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **97**, 083104 (2010)
- [95] T. Okuda, K. Miyamaoto, Y. Takeichi, H. Miyahara, M. Ogawa, A. Harasawa, A. Kimura, I. Matsuda, A. Kakizaki, T. Shishidou and T. Oguchi, *Large out-of-plane spin polarization in a spin-splitting one-dimensional metallic surface state on  $Si(557)$ -Au*, Phys. Rev. B **82**, 161410 (2010)
- [96] K. Wandelt, *The local work function: Concept and implications*, Appl. Surf. Sci. **111**, 1–10 (1997)
- [97] S. Polei, I. Barke, S. C. Erwin and K.-H. Meiwes-Broer, *Periodic variations in the local surface potential of  $Si(111)$ -( $5 \times 2$ )-Au*, Phys. Rev. B **85**, 165414 (2012)
- [98] H.-C. Ploigt, C. Brun, M. Pivetta, F. Patthey and W.-D. Schneider, *Local work function changes determined by field emission resonances:  $NaCl/Ag(100)$* , Phys. Rev. B **76**, 195404 (2007)
- [99] T. Jung, Y. W. Mo and F. J. Himpsel, *Identification of Metals in Scanning Tunneling Microscopy via Image States*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1641–1644 (1995)
- [100] O. Y. Kolesnychenko, Y. A. Kolesnichenko, O. I. Shklyarevskii and H. van Kempen, *Field-emission resonance measurements with mechanically controlled break junctions*, Physica B **291**, 246–255 (1999)
- [101] K. Sell, I. Barke, S. Polei, C. Schumann, V. von Oeynhausen and K. H. Meiwes-Broer, *Surface photovoltage of Ag nanoparticles and Au chains on  $Si(111)$* , Phys. Stat. Sol. B **247**, 1087–1094 (2010)
- [102] R. Losio, K. N. Altmann and F. J. Himpsel, *Fermi surface of  $Si(111)7 \times 7$* , Phys. Rev. B **61**, 10845–10853 (2000)
- [103] F. Zheng, I. Barke, X. Liu and F. J. Himpsel, *Molecular nanostructures with strong dipole moments on the  $Si(111) 5 \times 2$ -Au surface*, Nanotechnology **19**, 445303 (2008)
- [104] R. Bachmann, *Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Silizium*, Z. Phys. B **8**, 31–57 (1968)
- [105] H. M. Zhang, T. Balasubramanian and R. I. G. Uhrberg, *Core-level photoelectron spectroscopy study of the  $Au/Si(111) 5 \times 2$ ,  $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ,  $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , and  $6 \times 6$  surfaces*, Phys. Rev. B **65**, 035314 (2001)

- [106] S. Kitamura and M. Iwatsuki, *High-resolution imaging of contact potential difference with ultra-high vacuum noncontact atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **72**, 3154–3156 (1998)
- [107] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel and S. Lee, *Kelvin probe force microscopy and its application*, Surf. Sci. Rep. **66**, 1–27 (2011)
- [108] P. Ruffieux, K. Aït-Mansour, A. Bendounan, R. Fasel, L. Patthey, P. Gröning and O. Gröning, *Mapping the Electronic Surface Potential of Nanostructured Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **102**, 086807 (2009)
- [109] J. Schnakenberg, *Algorithmen in der Quantentheorie und statistischen Physik* (Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1995)
- [110] M. Kutschera, T. Groth, C. Kentsch, I. L. Shumay, M. Weinelt and T. Fauster, *Electronic structure of CoSi<sub>2</sub> films on Si(111) studied using time-resolved two-photon photoemission*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 134006 (2009)
- [111] K. Sieh and P. Smith, *A localized orbital description of Si using non-local potentials*, Phys. Status Solidi B **129**, 259–269 (1985)
- [112] W. H. Choi, P. G. Kang, K. D. Ryang and H. W. Yeom, *Band-Structure Engineering of Gold Atomic Wires on Silicon by Controlled Doping*, Phys. Rev. Lett. **100**, 126801 (2008)
- [113] M. Pivetta, F. Patthey, M. Stengel, A. Baldereschi and W.-D. Schneider, *Local work function Moiré pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag(100)*, Phys. Rev. B **72**, 115404 (2005)
- [114] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala and M. F. Crommie, *Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1469–1472 (1998)
- [115] L. Bürgi, H. Brune and K. Kern, *Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **89**, 176801 (2002)
- [116] F. Reinert and G. Nicolay, *Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au(111)*, Appl. Phys. A **78**, 817–821 (2004)
- [117] D. A. Bonnell, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications* (VCH New York, 1993)
- [118] M. Bode, *Spin-polarized scanning tunnelling microscopy*, Rep. Prog. Phys. **66**, 523–582 (2003)
- [119] B. W. Heinrich, C. Iacovita, M. V. Rastei, L. Limot, P. A. Ignatiev, V. S. Stepanyuk and J. P. Bucher, *A spin-selective approach for surface states at Co nanoislands*, Euro. Phys. J. B **75**, 49–56 (2010)
- [120] C. Iacovita, M. V. Rastei, B. W. Heinrich, T. Brumme, J. Kortus, L. Limot and J. P. Bucher, *Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules*, Phys. Rev. Lett. **101**, 116602 (2008)
- [121] S. Polei, P. C. Snijders, K.-H. Meiwes-Broer and I. Barke, *Current-dependent periodicities of Si(553)-Au*, Phys. Rev. B **89**, 205420 (2014)

- [122] A. Hanuschkin, D. Wortmann and S. Blügel, *Image potential and field states at Ag(100) and Fe(110) surfaces*, Phys. Rev. B **76**, 165417 (2007)
- [123] W. Wallauer and T. Fauster, *Growth of Ag, Au and Co on Cu(111) studied by high-resolution spectroscopy of image-states*, Surf. Sci. **331**, 731–735 (1995)
- [124] R. Fischer, N. Fischer, S. Schuppler, T. Fauster and F. J. Himpsel, *Image states on Co(0001) and Fe(110) probed by two-photon photoemission*, Phys. Rev. B **46**, 9691–9693 (1992)
- [125] D. E. Eastman, *Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals*, Phys. Rev. B **2**, 1–2 (1970)
- [126] A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger, *Spin-polarized scanning tunneling microscopy in field emission mode*, Appl. Phys. Lett. **91**, 012508 (2007)
- [127] M. Getzlaff, J. Bansmann, J. Braun and G. Schönhense, *Spin resolved photoemission study of Co(0001) films*, J. Magn. Magn. Mater. **161**, 70 – 88 (1996)
- [128] M. Nekovee, S. Crampin and J. E. Inglesfield, *Magnetic splitting of image states at Fe(110)*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3099–3102 (1993)
- [129] M. Weinelt, A. B. Schmidt, M. Pickel and M. Donath, *Spin-polarized image-potential-state electrons as ultrafast magnetic sensors in front of ferromagnetic surfaces*, Prog. Surf. Sci. **82**, 388–406 (2007)
- [130] F. Passek and M. Donath, *Spin-split image-potential-induced surface state on Ni(111)*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1101–1104 (1992)
- [131] F. Passek, M. Donath, K. Ertl and V. Dose, *Longer Living Majority than Minority Image State at Fe(110)*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2746–2749 (1995)
- [132] M. Donath, C. Math, M. Pickel, A. Schmidt and M. Weinelt, *Realization of a spin-polarized two-dimensional electron gas via image-potential-induced surface states*, Surf. Sci. **601**, 5701 – 5706 (2007)
- [133] S. Hoch, *Hall-Magnetometrie-Untersuchungen an mikro-und nanostrukturierten ferromagnetischen Filmen*, Ph.D. thesis (2003)
- [134] S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, J. Meyer, M. Tombers, H. Kampschulte and G. Niedner-Schatteburg, *Spin and Orbital Magnetic Moments of Free Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **107**, 233401 (2011)
- [135] X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. A. de Heer, *Magnetic Moments and Adiabatic Magnetization of Free Cobalt Clusters*, Phys. Rev. Lett. **95**, 237209 (2005)
- [136] J. B. Birks, *Excimers*, Rep. Prog. Phys. **38**, 903 (1975)
- [137] H. Kandori, Y. Shichida and T. Yoshizawa, *Photoisomerization in Rhodopsin*, Biochemistry (Moscow) **66**, 1197–1209 (2001)

- [138] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh and E. Suraud, *Laser-driven nonlinear cluster dynamics*, Rev. Mod. Phys. **82**, 1793–1842 (2010)
- [139] C. Bostedt, E. Eremina, D. Rupp, M. Adolph, H. Thomas, M. Hoener, A. R. B. de Castro, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, T. Laarmann, H. Wabnitz, E. Plönjes, R. Treusch, J. R. Schneider and T. Möller, *Ultrafast X-Ray Scattering of Xenon Nanoparticles: Imaging Transient States of Matter*, Phys. Rev. Lett. **108**, 093401 (2012)
- [140] S. Polei, P. C. Snijders, S. C. Erwin, F. J. Himpsel, K.-H. Meiwes-Broer and I. Barke, *Structural Transition in Atomic Chains Driven by Transient Doping*, Phys. Rev. Lett. **111**, 156801 (2013)
- [141] J. R. Ahn, P. G. Kang, K. D. Ryang and H. W. Yeom, *Coexistence of Two Different Peierls Distortions within an Atomic Scale Wire: Si(553)-Au*, Phys. Rev. Lett. **95**, 196402 (2005)
- [142] J. Crain and D. Pierce, *End states in one-dimensional atom chains*, Science **307**, 703–706 (2005)
- [143] I. Brihuega, O. Custance, M. M. Ugeda, N. Oyabu, S. Morita and J. M. Gomez-Rodriguez, *Direct Observation of a (3x3) Phase in  $\alpha$ -Pb/Ge(111) at 10 K*, Phys. Rev. Lett. **95**, 206102 (2005)
- [144] C. Nacci, S. Fölsch, K. Zenichowski, J. Dokić, T. Klamroth and P. Saalfrank, *Current versus Temperature-Induced Switching in a Single-Molecule Tunnel Junction: 1,5 Cyclooctadiene on Si(001)*, Nano Lett. **9**, 2996–3000 (2009)
- [145] Z.-J. Liu and Y. Shen, *Temperature effect on surface roughening of thin films*, Surf. Sci. **595**, 20 – 29 (2005)
- [146] F. G. Allen, J. Eisinger, H. D. Hagstrum and J. T. Law, *Cleaning of Silicon Surfaces by Heating in High Vacuum*, J. Appl. Phys. **30**, 1563–1571 (1959)
- [147] J. L. Pitters, P. G. Piva and R. A. Wolkow, *Dopant depletion in the near surface region of thermally prepared silicon (100) in UHV*, J. Vac. Sci. Technol. B **30**, 021806 (2012)
- [148] Y. Yuzhelevski, M. Yuzhelevski and G. Jung, *Random telegraph noise analysis in time domain*, Rev. Sci. Instrum. **71**, 1681–1688 (2000)
- [149] P. Tegeder, *Optically and thermally induced molecular switching processes at metal surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 394001 (2012)
- [150] S. Yoshida, T. Kimura, O. Takeuchi, K. Hata, H. Oigawa, T. Nagamura, H. Sakama and H. Shigekawa, *Probe effect in scanning tunneling microscopy on Si(001) low-temperature phases*, Phys. Rev. B **70**, 235411 (2004)
- [151] Y. Takagi, Y. Yoshimoto, K. Nakatsuji and F. Komori, *Reversible local-modification of surface structure on clean Ge(001) by scanning tunneling microscopy below 80 K*, Surf. Sci. **559**, 1 – 15 (2004)
- [152] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, USA, 2005)

- [153] M. Ono, A. Kamoshida, N. Matsuura, E. Ishikawa, T. Eguchi and Y. Hasegawa, *Dimer buckling of the Si(001)2x1 surface below 10 K observed by low-temperature scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **67**, 201306 (2003)
- [154] B. R. Fisher, H.-J. Eisler, N. E. Stott and M. G. Bawendi, *Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior In Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes*, J. Phys. Chem. B **108**, 143–148 (2004)
- [155] S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti and G. Le Lay, *Metallic Nature of the  $\alpha$ -Sn/Ge(111) Surface down to 2.5 K*, Phys. Rev. Lett. **101**, 186102 (2008)
- [156] J. Avila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. LeLay, J. Ortega, R. Pérez and F. Flores, *Dynamical Fluctuations as the Origin of a Surface Phase Transition in Sn/Ge(111)*, Phys. Rev. Lett. **82**, 442–445 (1999)
- [157] T. Shirasawa, H. Tochiara, K. Kubo, W. Voegeli and T. Takahashi, *Ground state of the Sn/Ge(111)-3  $\times$  3 surface and its electron-beam-induced disordering*, Phys. Rev. B **81**, 081409 (2010)
- [158] H. Morikawa, S. Jeong and H. W. Yeom, *Observation of a metallic ground state of Sn/Ge(111)-3  $\times$  3 at 4 K*, Phys. Rev. B **78**, 245307 (2008)
- [159] H. Morikawa and H. W. Yeom, *Comment on “Metallic Nature of the  $\alpha$ -Sn/Ge(111) Surface down to 2.5 K”*, Phys. Rev. Lett. **102**, 159601 (2009)
- [160] S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti and G. Le Lay, *Colonna et al. Reply:*, Phys. Rev. Lett. **102**, 159602 (2009)
- [161] F. Ronci, S. Colonna, A. Cricenti and G. L. Lay, *Detecting and localizing surface dynamics with STM: a study of the Sn/Ge(111) and Sn/Si(111)  $\alpha$ -phase surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 264003 (2010)
- [162] K. Sagisaka, D. Fujita and G. Kido, *Phase Manipulation between  $c(4 \times 2)$  and  $p(2 \times 2)$  on the Si(100) Surface at 4.2 K*, Phys. Rev. Lett. **91**, 146103 (2003)
- [163] W. H. Press, *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing* (Cambridge university press, 2007)
- [164] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, Phys. Rev. B **47**, 558–561 (1993)
- [165] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996)
- [166] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, (1997)
- [167] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, Phys. Rev. B **47**, 558–561 (1993)

- [168] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996)
- [169] T. E. Jenkins, *Optical sensing techniques and signal processing* (Prentice-Hall Englewood Cliffs, NJ, 1987)



## Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. K.-H. Meiwes-Broer für die Unterstützung, das große Vertrauen und die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können, bedanken. Ganz besonderer Dank gilt auch meinem unmittelbaren Betreuer Ingo Barke. Nicht nur sein beeindruckendes Fachwissen und seine Erfahrung, sondern auch sein humorvolle und hilfsbereite Art haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Egal mit welchem Problem, egal zu welchem Thema, Ingo hatte immer ein offenes Ohr für meine Anliegen, was häufig zu sehr produktiven Gesprächen führte. Darüber hinaus haben uns auch außerhalb der Tätigkeit am Institut viele gemeinsame Interessen verbunden (z.B. Hubschrauber-„fliegen“).

Bei meinem ehemaligen Mitstreiter Kristian Sell möchte ich mich dafür bedanken, dass er mir das Rastertunnelmikroskop näher gebracht hat und bei den teilweise langwierigen Reparaturen und Arbeiten im Labor immer für gute Stimmung sorgte. Dr. Viola von Oyenhausen für den berühmten „Montagskuchen“ und dafür, das gesamte Büro über die aktuelle Hochschulpolitik auf dem Laufenden zu halten. Stephan Bartling und Hannes Hartmann und der gesamten AG Cluster und Nanostrukturen für den kollegialen Zusammenhalt in allerlei Labor-Angelegenheiten und die gemeinsame Vorliebe für Bierchen nach einem anstrengenden Tagungstag.

Ich möchte mich auch gerne bei Dr. Paul C. Snijders, Dr. Steve Erwin und Prof. Dr. Franz Himpsel für die sehr gewinnbringenden Kooperationen bedanken. Bei Dr. Oswald Pietzsch bedanke ich mich für wichtige Hinweise zur Präparation der Co Inseln auf Cu(111). Auch Herrn Tofaute und Frank Richter sowie dem gesamten Team der mechanischen Werkstatt gilt mein Dank für die, besonders in Notlagen, schnelle Anfertigung benötigter Komponenten.

Meiner Familie danke ich für ihren Glauben an mich und alles, was sie für mich getan hat.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Marina. Ihre liebevolle Unterstützung und Motivation half mir sehr, auch schwierige Phasen der Promotion zu meistern.

